

U 015043-1

PROCESS FOR PREPARING MICROENCAPSULATED PIGMENT, MICROENCAPSULATED  
PIGMENT, AQUEOUS DISPERSION, AND INK FOR INK JET RECORDING

FIELD OF THE INVENTION

本発明は、マイクロカプセル化顔料の製造方法、マイクロカプセル化顔料、水性分散液及びインクジェット記録用インクに関する。

BACKGROUND OF THE INVENTION

インクジェット記録方法は、微細なノズルヘッドからインク液滴を吐出して、文字や図形を紙などの記録媒体の表面に記録する方法である。インクジェット記録方法としては電歪素子を用いて電気信号を機械信号に変換し、ノズルヘッド部分に貯えたインク液滴を断続的に吐出して記録媒体表面に文字や記号を記録する方法や、あるいはノズルヘッドの吐出部分に近い一部でインク液の一部を急速に加熱して泡を発生させ、その泡による体積膨張でインク液滴を断続的に吐出して、記録媒体表面に文字や記号を記録する方法などが実用化されている。

インクジェット記録用インクとして、最近では、顔料を水中に分散させた水系顔料インクが提供されている。これは、顔料を用いたインクの方が、水溶性染料を用いたインクに比べて、耐水性や耐光性に優れるという特徴を有するからである。このような水系顔料インクにおいては、界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤を用いて顔料を水性分散媒中に分散させることが一般的に行われている。

アセチレングリコール系浸透剤を使用した顔料インクにおいて、顔料粒子の分散剤としてポリマー分散剤を、水性媒体として水、不揮発性有機溶剤、低級アルコールを使用することでその分散安定性を確保する検討が行われている（例えば、特許文献1参照）。しかし、このように顔料粒子の分散に分散剤を用

いると、インク調製時の要素が多くなり、粘度などのインク物性を所望に設定するのが困難であった。また、この顔料インクにおいても、印刷濃度を確保しにくいという課題については未解決である。

さらに、これらの水系顔料インクにおいては、分散剤が顔料粒子表面に単に吸着しているだけであり、インク液がノズルヘッドの細いノズルを通過して吐出される際に強い剪断力が加わるので、顔料粒子表面に吸着していた分散剤が離脱して分散性が劣化し、吐出が不安定となる傾向が認められることがある。また、前記の水系顔料インクを長期間保存した場合にも分散性が不安定となる傾向が認められることがある。

顔料粒子を水中に分散させる他の手法として、顔料粒子の表面にスルホン酸基を導入する技術も提案されている。活性プロトンをもたない溶剤中に分散させた有機顔料をスルホン化剤で処理して得られるスルホン化表面処理有機顔料を含む顔料インクが知られている（従来例 1；例えば、特許文献 2 参照）。従来例 1 によれば、前記顔料インクは、分散安定性に優れ、また、記録ヘッドのノズルからの吐出安定性（記録ヘッドから一定方向に安定して吐出される特性）が良好であるとされている。

また、スルホン酸基を導入した有機顔料塊状体を 1 価金属イオンで処理することにより、表面を正帯電させる有機顔料塊状体を調製することが知られており、更に、その表面正帯電有機顔料塊状体から調製された顔料微粒子、分散剤、及び水を含み、貯蔵安定性（分散安定性）に優れた水系インク組成物が知られている（従来例 2；例えば、特許文献 3 参照）。

しかしながら、上記従来例 1 および従来例 2 の表面処理顔料粒子を着色剤として用いたインクは、これまでの顔料系インクジェット記録用インクと比較して、分散安定性および吐出安定性には優れるものの、普通紙やインクジェット用記録媒体（インクジェット記録用インクを受容するためのインク受容層が表面に設けられた記録媒体）等の記録媒体に印刷して得られる記録物の耐擦性は

依然不十分なものであった。これは、記録媒体に対する前記表面処理顔料粒子の定着性が良好でないことによるものと考えられる。

一方、顔料系インクジェットインクに含まれる顔料の記録媒体に対する定着性を向上させる目的で、着色剤粒子がポリマーで被覆されたマイクロカプセル化顔料を使用する技術が知られている（例えば、特許文献4～36参照）。特許文献4、5には顔料微粒子をカプセル化したものが、特許文献6～9には顔料粒子の表面に、ポリマーをグラフト重合したものが知られている。特許文献10では、両親媒性グラフトポリマーを用いて疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法が提案されているが、マイクロカプセル化にあたり、予め重合したポリマーを用いるとカプセル化後の粒子径が大きくなりすぎるという問題があった。特許文献11～19には転相乳化法によって室温で皮膜形成性を有する樹脂を被覆した顔料を用いたインクが、特許文献20～29には酸析法によってアニオン性基含有有機高分子化合物で被覆した顔料を用いたインクが提案されている。

さらに、特許文献30～35には、転相乳化法によってポリマー微粒子に色材を含浸させてなるポリマーエマルジョンを用いたインクが提案されている（従来例3）。しかしながら、転相乳化法や酸析法によって得られた着色剤においても、インクに使用される浸透剤等の有機溶媒の種類によっては、顔料粒子に吸着されたポリマーの脱離が起きインク中に溶解することもあり、インクの分散安定性や吐出安定性、画像品質等が十分でない場合もあった。従来例3のインクにおいては、顔料粒子に吸着されたポリマーの脱離が少なからず起きるため、分散安定性の点からインク中の顔料含有量が制限されてしまう。

また、特許文献36では、顔料粒子に重合性界面活性剤と水性媒体を添加して、顔料粒子のエマルジョンを作製し、重合性界面活性剤を重合させて、顔料粒子をマイクロカプセル化する技術が知られている（従来例4）。しかしながら、この場合も、インクの分散安定性や吐出安定性、画像品質等が依然として

不十分であり、分散安定性の点からインク中の顔料含有量が制限されてしまう。

以上により、従来例 3 及び従来例 4 のマイクロカプセル化顔料を着色剤とするインクを使用して得られた記録物の画像は印刷濃度が低く、特に、記録媒体を普通紙とした場合には、画像の滲みが発生しやすく、また、発色性も低いという問題があった。

- 特許文献 1： 特開平 3－1 5 7 4 6 4 号公報
- 特許文献 2： 特開平 1 0－1 1 0 1 2 9 号公報
- 特許文献 3： 特開平 1 1－4 9 9 7 4 号公報
- 特許文献 4： 特公平 7－9 4 6 3 4 号公報
- 特許文献 5： 特開平 8－5 9 7 1 5 号公報
- 特許文献 6： 特開平 5－3 3 9 5 1 6 号公報
- 特許文献 7： 特開平 8－3 0 2 2 2 7 号公報
- 特許文献 8： 特開平 8－3 0 2 2 2 8 号公報
- 特許文献 9： 特開平 8－8 1 6 4 7 号公報
- 特許文献 1 0： 特開平 5－3 2 0 2 7 6 号公報
- 特許文献 1 1： 特開平 8－2 1 8 0 1 5 号公報
- 特許文献 1 2： 特開平 8－2 9 5 8 3 7 号公報
- 特許文献 1 3： 特開平 9－3 3 7 6 号公報
- 特許文献 1 4： 特開平 8－1 8 3 9 2 0 号公報
- 特許文献 1 5： 特開平 1 0－4 6 0 7 5 号公報
- 特許文献 1 6： 特開平 1 0－2 9 2 1 4 3 号公報
- 特許文献 1 7： 特開平 1 1－8 0 6 3 3 号公報
- 特許文献 1 8： 特開平 1 1－3 4 9 8 7 0 号公報
- 特許文献 1 9： 特開 2 0 0 0－7 9 6 1 号公報
- 特許文献 2 0： 特開平 9－3 1 3 6 0 号公報

特許文献 21 : 特開平 9 - 2 1 7 0 1 9 号公報  
特許文献 22 : 特開平 9 - 3 1 6 3 5 3 号公報  
特許文献 23 : 特開平 9 - 1 0 4 8 3 4 号公報  
特許文献 24 : 特開平 9 - 1 5 1 3 4 2 号公報  
特許文献 25 : 特開平 10 - 1 4 0 0 6 5 号公報  
特許文献 26 : 特開平 11 - 1 5 2 4 2 4 号公報  
特許文献 27 : 特開平 11 - 1 6 6 1 4 5 号公報  
特許文献 28 : 特開平 11 - 1 9 9 7 8 3 号公報  
特許文献 29 : 特開平 11 - 2 0 9 6 7 2 号公報  
特許文献 30 : 特開平 9 - 2 8 6 9 3 9 号公報  
特許文献 31 : 特開 2000 - 4 4 8 5 2 号公報  
特許文献 32 : 特開 2000 - 5 3 8 9 7 号公報  
特許文献 33 : 特開 2000 - 5 3 8 9 8 号公報  
特許文献 34 : 特開 2000 - 5 3 8 9 9 号公報  
特許文献 35 : 特開 2000 - 5 3 9 0 0 号公報  
特許文献 36 : 特開平 10 - 3 1 6 9 0 9 号公報

#### SUMMARY OF THE INVENTION

本発明は、上記問題点に鑑みて成されたものであって、その目的とするところは、

- (1) 分散安定性に優れる、
- (2) 記録ヘッドからの吐出安定性に優れる、
- (3) 画像の堅牢性に優れる記録物を得ることができる、
- (4) 画像の印刷濃度が高い記録物を得ることができる、
- (5) 画像の耐擦性に優れる記録物を得ることができる、
- (6) 記録媒体として普通紙を使用する場合においても、画像が滲みにくく、

また画像の発色性が高い記録物を得ることができる、  
の前記（１）～（６）の全てを満足するインクジェット記録用インクを作製可能なマイクロカプセル化顔料の製造方法、マイクロカプセル化顔料、及び、水性分散液を提供することである。

また、本発明の目的は、前記（１）～（６）の全てを満足するインクジェット記録用インクを提供することである。

Other objects and effects of the invention will become apparent from the following description.

本発明者らは鋭意検討の結果、特定のマイクロカプセル化顔料を作製し、このマイクロカプセル化顔料をインクジェット記録用インクの着色剤とすることによって、驚くべきことに、前記（１）～（６）の全てを満足するインクジェット記録用インクを得ることができることを見出し、本発明を完成したものである。すなわち、本発明の技術的構成は以下の通りである。

〔１〕 ウェット顔料に、親水性基と疎水性基と重合性基とを有する重合性界面活性剤、重合開始剤及び水性媒体を加え、乳化重合を行うことにより、顔料粒子をポリマーで被覆させるマイクロカプセル化顔料の製造方法。

〔２〕 ウェット顔料に、親水性基と疎水性基と重合性基とを有する重合性界面活性剤、前記重合性界面活性剤に対して共重合可能なモノマー、重合開始剤及び水性媒体を加え、乳化重合を行うことにより、顔料粒子をコポリマーで被覆させるマイクロカプセル化顔料の製造方法。

〔３〕 前記モノマーが、親水性モノマー及び／又は疎水性モノマーである、前記〔２〕に記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

〔４〕 前記疎水性モノマーが、その構造中に疎水性基と重合性基とを少なくとも有するもので、疎水性基が脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基の群から選択されたものである前記〔３〕に記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

〔５〕 前記親水性モノマーが、その構造中に親水性基と重合性基とを少なくとも有するもので、親水性基がスルホン酸基、スルフィン酸基、カルボキシル基、カルボニル基およびこれらの塩、水酸基、オキシエチレン基、アミド基並びにアミノ基の群から選択されたものである前記〔３〕に記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

〔６〕 前記コモノマーの重合性基が、ラジカル重合が可能な不飽和炭化水素基であって、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基及びビニレン基からなる群から選択されたものである前記〔２〕～〔５〕のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

〔７〕 前記顔料粒子を構成する顔料が、カーボンブラックまたは有機顔料である前記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

〔８〕 前記重合性界面活性剤の重合性基が、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、及びビニレン基からなる群から選択された基である、前記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

〔９〕 前記重合性界面活性剤の親水性基が、スルホン酸基、スルフィン酸基、カルボキシル基、カルボニル基、及びこれらの塩からなる群から選択されたアニオン性基、及び／又は、水酸基及びオキシエチレン基からなる群から選択されたノニオン性基である、前記〔１〕～〔８〕のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

〔１０〕 前記重合性界面活性剤の疎水性基が、アルキル基、アリール基及びこれらが組み合わされた基からなる群から選択された基である、前記〔１〕～〔９〕のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

〔１１〕 前記〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法を使用して得られるマイクロカプセル化顔料。

[12] 前記マイクロカプセル化顔料のアスペクト比が1.0～1.3かつZ i n g g指数が1.0～1.3である前記[11]に記載のマイクロカプセル化顔料。

[13] 前記[11]または[12]に記載のマイクロカプセル化顔料を含む水性分散液。

[14] 前記[13]に記載の水性分散液を含むインクジェット記録用インク。

[15] 顔料粒子をポリマーで被覆させたマイクロカプセル化顔料の水性分散液を含むインクジェット記録用インクであって、

前記マイクロカプセル化顔料は、ウェット顔料に、親水性基と疎水性基と重合性基とを有する重合性界面活性剤、重合開始剤及び水性媒体を加え、乳化重合を行うことにより形成され、

前記水性分散液は精製処理されたものであり、前記精製処理後の未反応の重合性界面活性剤の濃度が、前記水性分散液中の水性成分に対して、50000ppm以下であるインクジェット記録用インク。

[16] 顔料粒子をポリマーで被覆させたマイクロカプセル化顔料の水性分散液を含むインクジェット記録用インクであって、

前記マイクロカプセル化顔料は、ウェット顔料に、親水性基と疎水性基と重合性基とを有する重合性界面活性剤、前記重合性界面活性剤に対して共重合可能なモノマー、重合開始剤及び水性媒体を加え、乳化重合を行うことにより形成され、

前記水性分散液は精製処理されたものであり、前記精製処理後の未反応の重合性界面活性剤及びモノマーの濃度の合計が、前記水性分散液中の水性成分に対して、50000ppm以下であるインクジェット記録用インク。

[17] 前記[11]または[12]に記載のマイクロカプセル化顔料と水とを少なくとも含むインクジェット記録用インク。



〔18〕 水溶性有機溶媒をさらに含む前記〔14〕～〔17〕の何れかに記載のインクジェット記録用インク。

〔19〕 前記水溶性有機溶媒が、沸点が180℃以上の高沸点水溶性有機溶媒である前記〔18〕に記載のインクジェット記録用インク。

〔20〕 前記水溶性有機溶媒が、グリセリン、多価アルコールのアルキルエーテル及び1，2-アルキルジオールからなる群から選択された1種以上の化合物を含む前記〔18〕または〔19〕に記載のインクジェット記録用インク。

〔21〕 固体湿潤剤をさらに前記インクジェット記録用インクの全重量に対して3重量%～20重量%で含む前記〔14〕～〔20〕のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

〔22〕 前記固体湿潤剤が、トリメチロールプロパンおよび／または1，2，6-ヘキサントリオールである前記〔21〕に記載のインクジェット記録用インク。

〔23〕 界面活性剤をさらに含む前記〔14〕～〔22〕のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

〔24〕 前記界面活性剤が、アセチレングリコール系界面活性剤および／またはアセチレンアルコール系界面活性剤である前記〔23〕のインクジェット記録用インク。

〔25〕 糖類をさらに含む前記〔14〕～〔24〕のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

以上説明したように、本発明に係るマイクロカプセル化顔料及びその製造方法によれば、

- (1) 分散安定性に優れる、
- (2) 記録ヘッドからの吐出安定性に優れる、
- (3) 画像の堅牢性に優れる記録物を得ることができる、

(4) 画像の印刷濃度が高い記録物を得ることができる、  
(5) 画像の耐擦性に優れる記録物を得ることができる、  
(6) 記録媒体として普通紙を使用する場合においても、画像が滲みにくく、  
また画像の発色性が高い記録物を得ることができる、  
の前記(1)～(6)の全てを満足するインクジェット記録用インクを作製可能なマイクロカプセル化顔料及びその製造方法、並びに、水性分散液を提供できる。

また、本発明に係るインクジェット記録用インクによれば、

(1) 分散安定性に優れる、  
(2) 記録ヘッドからの吐出安定性に優れる、  
(3) 画像の堅牢性に優れる記録物を得ることができる、  
(4) 画像の印刷濃度が高い記録物を得ることができる、  
(5) 画像の耐擦性に優れる記録物を得ることができる、  
(6) 記録媒体として普通紙を使用する場合においても、画像が滲みにくく、  
また画像の発色性が高い記録物を得ることができる、  
の前記(1)～(6)の全てを満足するインクジェット記録用インクを提供できる。

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

図1は、顔料粒子が、水性媒体に分散するとともに、重合性界面活性剤に対して共存している状態を示す模式図である。

図2は、図1に示す分散状態において重合性界面活性剤が重合された状態を示す模式図である。

図中に使用されている符号はそれぞれ以下のものを表す。

- 1: 顔料粒子
- 2: 重合性界面活性剤

- 11: 親水性基
- 12: 疎水性基
- 13: 重合性基
- 60: ポリマー層 (ポリマー)
- 100: マイクロカプセル化顔料

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

本発明に係るマイクロカプセル化顔料の製造方法は、ウェット顔料に親水性基と疎水性基と重合性基とを有する重合性界面活性剤、重合開始剤及び水性媒体を加え、乳化重合を行うことにより、顔料粒子をポリマーで被覆させることを特徴としている。

また、本発明に係るマイクロカプセル化顔料の製造方法は、ウェット顔料に親水性基と疎水性基と重合性基とを有する重合性界面活性剤、前記重合性界面活性剤に対して共重合可能なモノマー、重合開始剤及び水性媒体とを加え、乳化重合を行うことにより、顔料粒子をコポリマーで被覆させることを特徴としている。

このような製造方法によれば、ウェット顔料の顔料粒子の疎水性表面に重合性界面活性剤の疎水性基が疎水性相互作用により吸着し、親水性基が水性媒体の存在する方向、すなわち水相側に向いた状態となり、この状態で重合開始剤によって重合反応することで顔料粒子表面に親水性基が高度に制御された形で導入することができる。また、モノマーを用いる場合においても親水性基が水性媒体の存在する方向、すなわち水相側に向いて規則正しく密に配向するとともに、顔料粒子と重合性界面活性剤由来の親水性基との間にモノマー由来のポリマー層が形成され、高度に制御されたカプセル構造とすることができる。従って、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料は、  
(1) 分散安定性に優れる、

- (2) 記録ヘッドからの吐出安定性に優れる、
- (3) 画像の堅牢性に優れる記録物を得ることができる、
- (4) 画像の印刷濃度が高い記録物を得ることができる、
- (5) 画像の耐擦性に優れる記録物を得ることができる、
- (6) 記録媒体として普通紙を使用する場合においても、画像が滲みにくく、また画像の発色性が高い記録物を得ることができる、

の前記(1)～(6)の全てを満足するインクジェット記録用インクを作製可能である。なお、転相乳化法や酸析法等により予め作製しておいたポリマーで顔料を被覆したマイクロカプセル化顔料の場合、ポリマーが顔料粒子を覆う状態がそのポリマーの構造によって決まるため、前記(1)～(6)の全てを満足するような顔料粒子へのポリマーの被覆状態は達成されていないものと考えられる。

ここで、本発明に係るマイクロカプセル化顔料のアスペクト比(長短度)が1.0～1.3であり、かつ、Z i n g g 指数は、1.0～1.3(より好ましくは1.0～1.2)であることが好ましい。これにより、前記(1)、(2)、(4)及び(6)の項目をより確実に満足できる。

ある粒子の短径を $b$ 、長径を $l$ 、厚みを $t$  ( $l \geq b \geq t > 0$ )とした場合、アスペクト比(長短度)は $l/b$  ( $\geq 1$ )、扁平度は $b/t$  ( $\geq 1$ )であり、Z i n g g 指数=長短度/扁平度= $(l \cdot t)/b^2$ である。すなわち、真球は、アスペクト比が1であり、かつ、Z i n g g 指数が1となる。

Z i n g g 指数が1.3より大きくなると、マイクロカプセル化顔料がより扁平形状となって等方性が低くなるせいか、特に、前記(1)、(2)、(4)及び(6)の項目に関して、十分な結果が得られない傾向となる。アスペクト比ならびにZ i n g g 指数を上記範囲内とする方法としては特に限定されないが、後述する本発明の実施形態の方法を用いることによって、アスペクト比ならびにZ i n g g 指数をより確実に上記範囲内とすることができる。なお、

酸析法や転相乳化法等の乳化重合法以外の方法によって作製されたマイクロカプセル化顔料では、アスペクト比ならびに Z i n g g 指数が上記範囲内になり難い。

本発明のマイクロカプセル化顔料は上記のアスペクト比ならびに Z i n g g 指数の範囲になりやすいことから真球状となる。これによって、本発明のマイクロカプセル化顔料を用いたインクはその流動特性がニュートニアンとなりやすく、インク中でのマイクロカプセル化顔料の分散性にも優れることから、インクジェットノズルからの吐出が非常に安定なものとなる。さらに、本発明のマイクロカプセル化顔料が真球状であることは、インクが紙等の記録媒体に着弾した際に、記録媒体上にマイクロカプセル化顔料粒子が最密に充填（高密度で記録媒体表面を覆う）することをもたらし、これによって、本発明のマイクロカプセル化顔料を用いたインクで印刷した場合に、高い印刷濃度が得られるとともに良好な発色性をも得ることができる。

以下に、本発明のマイクロカプセル化顔料の製造方法において起こり得る顔料粒子の分散状態を挙げながら、本発明を詳細に説明する。ただし、以下に挙げる顔料粒子の分散状態は推定を含むものである。

図 1 は、顔料粒子 1 が、水を主成分とする溶媒（以下、水性媒体ともいう）に分散するとともに、親水性基 11 と疎水性基 12 と重合性基 13 とを有する重合性界面活性剤 2 と共存している状態を示す図である。ここで、顔料粒子 1 の表面 50 は、疎水領域となっている。そして、重合性界面活性剤 2 は、その疎水性基 12 と疎水領域 50 との相互作用によって、疎水性基 12 が顔料粒子 1 に向くように、吸着する。重合性界面活性剤 2 の親水性基 11 は、水性媒体の存在する方向、すなわち顔料粒子 1 から離れる方向に向いている。

このような水性分散液に例えば重合開始剤を添加するなどして重合性界面活性剤 2 の重合性基 13 を重合させることによって、図 2 に示すように、顔料粒子 1 がポリマー層 60 で被覆されたマイクロカプセル化顔料 100 が作製される。ここで

、ポリマー層60の表面は親水性基11を有するので、マイクロカプセル化顔料100は、水性媒体に分散可能である。重合の際、必要に応じて、水性分散液中に重合性界面活性剤2と共重合可能なモノマーを存在させても良く、その場合は、ポリマー層60が、重合性界面活性剤2とモノマーから共重合されるコポリマー層となり得る。

以上に説明したマイクロカプセル化顔料は、先ず、顔料粒子1の周りに重合性界面活性剤2が配置されることによって、水性媒体に分散した状態となっている。水性媒体中における顔料粒子1には、ウェット顔料が使用されていることから、顔料の乾燥粉体を使用した水性分散液と比較して、顔料粒子1は微分散が可能である。このような顔料粒子をポリマーにより被覆した実施形態のマイクロカプセル化顔料によれば、図2に示すように、マイクロカプセル化顔料の表面の親水性基が水性媒体の存在する方向に向いて規則正しく密に配向するため、マイクロカプセル化顔料相互間に効果的な静電反発力が生じ、マイクロカプセル化顔料の水性媒体に対する分散安定性を向上できる。これにより、従来の顔料インクと比較して本発明のマイクロカプセル化顔料を用いたインクジェット記録用インクは、インクジェット記録方法においてインクジェットヘッドからのインクの吐出安定性に優れたものとなる。さらに、インク中に含有させるマイクロカプセル化顔料の量を多くしても顔料の分散性及び分散安定性に優れたものとなることから、着色剤の含有濃度を高めたインクジェット記録用インクを製造することができ、そのインクを用いることによって高い印刷濃度を有する画像を得ることができる。

本発明のマイクロカプセル化顔料を用いたインクジェット記録用インクで普通紙を記録媒体にして印刷をした場合に、印刷した画像に滲みが発生し難く、画像の印刷濃度も高い理由として、マイクロカプセル化顔料表面に存在する親水性基が水性媒体側に向かって規則正しく密に配向していることによるところが大きいと考えられる。通常、従来の顔料インク（分散剤で分散された顔料粒

子を用いた顔料インク)は、インクジェットヘッドからインク滴が吐出され普通紙上に着弾すると同時に、インク中の水性媒体が紙中に急速に浸透し、顔料粒子もまたその水性媒体とともに紙中に移動して行く。したがって、顔料粒子は普通紙の印刷表面のセルロース繊維上には吸着しにくいために印刷濃度が低く発色性も不十分となる。これに対して、本発明のマイクロカプセル化顔料を用いたインクジェット記録用インクは、マイクロカプセル化顔料表面に存在する親水性基(特にアニオン性基)が普通紙中に通常含まれるマグネシウム、カルシウム、アルミニウム等の各種の金属イオンや普通紙のサイズ処理でサイズ剤と共に用いられるカチオン性デンプンおよびカチオン性高分子と相互作用することによって吸着あるいは凝集しやすいこと、また、普通紙のセルロース繊維との相互作用によってセルロース繊維表面に吸着しやすいため、インクジェット記録方法においてインクジェットヘッドからインク滴を吐出して普通紙上に着弾させると、マイクロカプセル化顔料が着弾位置近傍に溜まりやすいので、高い画像濃度が得られるとともに滲みも発生し難くなり印刷品質が向上する。

さらに、本発明のインクジェット記録用インクは、顔料粒子がポリマーで被覆されているので、表面処理顔料を用いたインクと比較して、記録媒体に対する定着性が優れ、記録物の耐擦過性も優れたものとなる。

次に、本発明のマイクロカプセル化顔料の製造方法に使用される構成成分について詳細に説明する。

本発明には、以下の顔料を用いることができる。特に、本発明においては、後述する「ウェット顔料」が好ましく用いられる。

本発明に好ましく使用される顔料としては、以下の無機顔料及び有機顔料を挙げることができる。

無機顔料としては、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック(C. 1. ピグメントブラック

7)類、あるいは、酸化鉄顔料等を挙げることができる。有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、及びキレートアゾ顔料などを含む。）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキササン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、又はキノフラノン顔料など）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート又は酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、又はアニリンブラックなどを使用することができる。

更に詳しくは、ブラック用として使用される無機顔料として、以下のカーボンブラック、例えば、三菱化学製のNo. 2300、No. 900、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、MA100、又はNo 2200B等；コロンビア社製のRaven 5750、Raven 5250、Raven 5000、Raven 3500、Raven 1255、又はRaven 700等；キャボット社製のRegal 400R、Regal 330R、Regal 660R、Mogul L、Monarch 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、又はMonarch 1400等；あるいは、デグッサ社製のColor

Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black

FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、Printex 35、Printex U、Printex V、Printex 140U、Special Black 6、Special Black 5、Special



Black 4A、又はSpecial Black 4等を使用することができる。

また、ブラック用の有機顔料としては、アニリンブラック(C. 1. ピグメントブラック 1)等の黒色有機顔料を用いることができる。

また、イエローインク用の有機顔料としては、C. 1. ピグメントイエロー 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 24, 34, 35, 37, 53, 55, 65, 73, 74, 75, 81, 83, 93, 94, 95, 97, 98, 99, 108, 109, 110, 113, 117, 120, 124, 128, 129, 133, 138, 139, 147, 151, 153, 154, 167, 172, 180などを挙げるができる。

更に、マゼンタインク用の有機顔料としては、C. 1. ピグメントレッド 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 40, 41, 42, 48 (Ca), 48 (Mn), 57 (Ca), 57:1, 88, 112, 114, 122, 123, 144, 146, 149, 150, 166, 168, 170, 171, 175, 176, 177, 178, 179, 184, 185, 187, 202, 209, 219, 224, 245, 又は、C. 1. ピグメントバイオレット 19, 23, 32, 33, 36, 38, 43, 50などを挙げるができる。

更にまた、シアンインク用の有機顔料としては、C. 1. ピグメントブルー 1, 2, 3, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:34, 15:4, 16, 18, 22, 25, 60, 65, 66, C. 1. Vatブルー 4, 60等を挙げるができる。

更にまた、マゼンタ、シアン又はイエローインク以外のカラーインクに用いる有機顔料として、

C. I. ピグメントグリーン 7, 10, 36, 37;

C. I. ピグメントブラウン 3, 5, 25, 26;あるいは

C. I. ピグメントオレンジ 1, 2, 5, 7, 13, 14, 15, 16, 24, 34, 36, 38, 40, 43, 63等を用いることができる。

本発明において、特に好ましく用いられる「ウェット顔料」は、水相で製造した顔料を乾燥させずに40～80重量%の水分を含むものである（特開平9-288378号公報，特開平9-288379号公報参照）。通常、水分量が減少するにつれて顔料粒子の凝集が進み、粒径は大きくなる。一般的には、顔料は、種々の反応を経て合成し、最後に乾燥させて粉体とする。本発明に使用する「ウェット顔料」は、この乾燥前の水分を含んだ状態のものである。ウェット顔料としては、例えばモノアゾイエロー、ジスアゾイエロー、カーミン、ローダミン、キナクリドン、フタロシアニン、アンスラキノン、チオインジゴ、ペリノン、ペリレン、ジオキサジン、キノフタロン、イソインドリノン、ベンズイミダゾロン等の有機顔料またはカーボンブラック等の種々の顔料の水分含有量が40～80重量%であるものが挙げられる。本発明においては、特にC. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントブルー15:3等の水分含有量が40～80重量%のものが好ましく用いられる。

以下に「ウェット顔料」の具体的な製造例を挙げる。

#### (1) アゾ顔料

アゾ顔料は、ジアゾニウム塩とカップリング成分（ケト-エノール型の互変異性を示すβ-ナフトール誘導体、アセト酢酸アニリド誘導体、ピラゾロン誘導体等）とのカップリング反応により得られる。カップリング反応は、アルカリ化合物存在下で行われ、反応後の液は、アゾ顔料と塩と水とを含有している。この反応後の液及びこれの濃縮物は、本実施形態のウェット顔料として使用可能である。また、反応後の液をろ過するとともに、湿った状態のアゾ顔料に対

して水で洗浄した後の状態物も本実施形態のウェット顔料として使用可能である。

## (2) フタロシアニン顔料

フタロシアニン顔料は、無水フタル酸法やフタロジニトリル法などにより得られた粗製顔料（針状結晶物であり、このままでは顔料としては使用できない）に対して、硫酸法等の顔料化工程（粗製顔料の結晶形や一次粒子の形状，粒度分布を改質し、着色剤としての物性を発現させる工程）を施すことによって得られる。硫酸法としては、アシッドペースティング法やアシッドスラリー法が知られている。

アシッドペースティング法では、粗製顔料を95%以上の硫酸に溶解し、これを多量の水に注入して、フタロシアニン顔料を微粒子として析出させる。この反応後の液及びこれの濃縮物は、本実施形態のウェット顔料として使用可能である。また、反応後の液をろ過するとともに、湿った状態のフタロシアニン顔料に対して水で洗浄した後の状態物も本実施形態のウェット顔料として使用可能である（特開平9-279052号公報に記載のウェットケーキや特開2002-265812公報に記載の顔料ペーストなど）。

アシッドスラリー法では、粗製顔料を60～90%の硫酸に加えて攪拌させて、フタロシアニン硫酸塩の結晶を生成させ、これを多量の水に注入して、フタロシアニン顔料を析出させる。この反応後の液及びこれの濃縮物は、本実施形態のウェット顔料として使用可能である。また、反応後の液をろ過するとともに、湿った状態のフタロシアニン顔料に対して水で洗浄した後の状態物も本実施形態のウェット顔料として使用可能である（特開平8-217986号公報に記載の顔料ケーキなど）。

## (3) 縮合多環系顔料

### (3-1) キナクリドン系顔料

キナクリドン顔料の製法としては、ジヒドロキナクリドンを酸化させて得る

方法が知られている。この場合、反応後の液及びこれの濃縮物は、本実施形態のウェット顔料として使用可能である。また、反応後の液をろ過するとともに、湿った状態のキナクリドン顔料に対して水で洗浄した後の状態物も本実施形態のウェット顔料として使用可能である。

### (3-2) イソインドリノン系顔料

イソインドリノン顔料は、イソインドリノン誘導体 1 mol と芳香族ジアミン 2 mol とを反応させることにより得られる。反応後の液及びこれの濃縮物は、本実施形態のウェット顔料として使用可能である。また、反応後の液をろ過するとともに、湿った状態のイソインドリノン顔料に対して水で洗浄した後の状態物も本実施形態のウェット顔料として使用可能である。

### (3-3) ペリレン系顔料

ペリレン系顔料は、(i) ペリレンテトラカルボン酸ジイミドと硫酸とを反応させて C. I. ピグメントレッド 224 を製造し (第一工程)、次いで、C. I. ピグメントレッド 224 とアニリン誘導体とを反応させる (第二工程)、あるいは (ii) ペリレンテトラカルボン酸ジイミドと塩化アルキルとを反応させる、の方法によって得られる。

(i) において、第一工程後の液及びこの濃縮物は、本実施形態のウェット顔料 (C. I. ピグメントレッド 224) として使用可能である。また、反応後の液をろ過するとともに、湿った状態の C. I. ピグメントレッド 224 に対して水で洗浄した後の状態物も本実施形態のウェット顔料として使用可能である。また、第二工程の液及びこれの濃縮物は、本実施形態のウェット顔料として使用可能である。また、反応後の液をろ過するとともに、湿った状態のペリレン系顔料に対して水で洗浄した後の状態物も本実施形態のウェット顔料として使用可能である。

また、特開平 5-9399 号公報、特開平 5-9400 号公報、特開平 5-65426 号公報、特開平 7-126545 号公報、特開平 9-217017

号公報に記載のジスアゾアレーキ顔料の製造方法における乾燥前の顔料ケーキを本実施形態のウェット顔料として使用可能である。

また、本実施形態のウェット顔料として使用可能な市販品としては、水性リトール（登録商標）－ルビーン顔料懸濁液（C. I. 15850）やヘリオゲン（登録商標）－青色－顔料ケーキ（C. I. 74160）等を挙げることができる。

以上に説明したようなウェット顔料を使用することにより、本発明のマイクロカプセル化顔料の水性分散液は、顔料粒子の平均粒径を容易に150nm以下とすることができる。これにより、本発明のマイクロカプセル化顔料を用いたインクジェット記録用インクは、分散性、分散安定性および吐出安定性が優れ、画像の印刷濃度を濃くすることができる。なお、一般の粉体の顔料を用いた場合は、得られたマイクロカプセル化顔料の粒径が大きくなりやすく、インクの分散性、分散安定性及び吐出安定性が劣り、印刷物の印刷濃度が薄くなりやすい。（本明細書において平均粒径の記述は、レーザ光散乱法の計測値によって述べている。）

本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料は、前述したように、ウェット顔料に、親水性基と疎水性基と重合性基とを有する重合性界面活性剤、重合開始剤及び水性媒体を加え、乳化重合を行うことにより好適に製造することができる。

次に本発明で用いる重合性界面活性剤について説明する。本発明で用いる重合性界面活性剤の親水性基としては、スルホン酸基、スルフィン酸基、カルボキシル基、カルボニル基およびこれらの塩からなる群から選択されたアニオン性基、及び／又は、水酸基及びオキシエチレン基からなる群から選択されたノニオン性基であるのが好ましく、疎水性基としては、アルキル基、アリアル基およびこれらが組み合わされた基からなる群から選択されることが好ましい。重合性基としては、不飽和炭化水素基が好ましく、さらに詳しくは、ビニル基

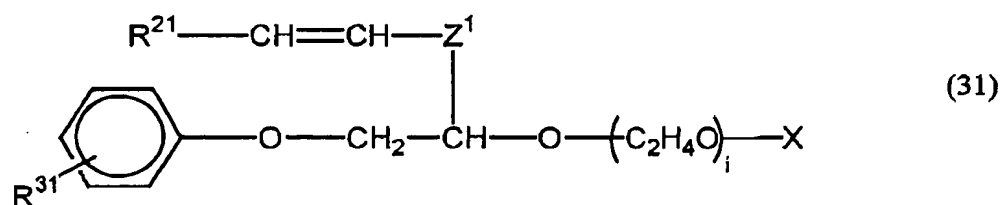
、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群から選択されたものであることが好ましい。このなかでも特にアクリロイル基、メタクリロイル基が好ましい。

本発明に用いる重合性界面活性剤の具体的な例としては、特公昭49-46291号公報、特公平1-24142号公報、又は特開昭62-104802号公報に記載されているようなアニオン性のアリル誘導体、特開昭62-221431号公報に記載されているようなアニオン性のプロペニル誘導体、特開昭62-34947号公報又は特開昭55-11525号公報に記載されているようなアニオン性のアクリル酸誘導体、特公昭46-34898号公報又は特開昭51-30284号公報に記載されているようなアニオン性のイタコン酸誘導体、特公昭51-4157号公報又は特開昭51-30284号公報に記載されているようなアニオン性のマレイン酸誘導体；特開昭62-104802号公報に記載されているようなノニオン性のアリル誘導体、特開昭62-100502号公報に記載されているようなノニオン性のプロペニル誘導体、特開昭56-28208号公報に記載されているようなノニオン性のアクリル酸誘導体、特公昭59-12681号公報に記載されているようなノニオン性のイタコン酸誘導体、特開昭59-74102号公報に記載されているようなノニオン性のマレイン酸誘導体、特公平4-65824号公報に記載されているようなカチオン性のアリル誘導体などを挙げることができる。

本発明において使用する重合性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのアクリル酸変性物、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルのアクリル酸変性物、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのアリル酸変性物、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルのアリル酸変性物、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテルのアリル酸変性物、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテルのアクリル酸変性物、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレングリコールのモノアクリレート等を挙

げることができる。

本発明において好ましく使用する重合性界面活性剤としては、例えば、一般式(31)：



[式中、 $\text{R}^{21}$ 及び $\text{R}^{31}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～12の炭化水素基であり、 $\text{Z}^1$ は、炭素-炭素単結合又は式

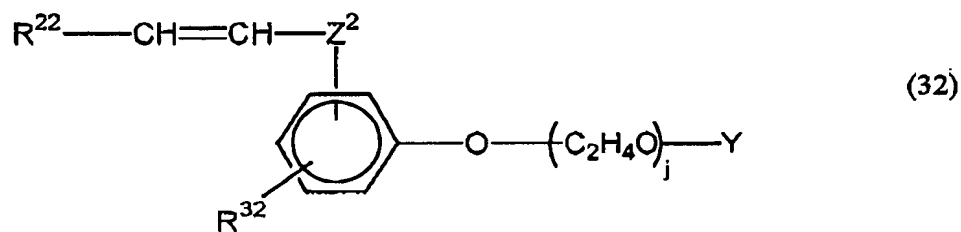


で表される基であり、 $i$ は2～20の整数であり、 $\text{X}$ は水素原子又は式



で表される基であり、 $\text{M}^1$ はアルカリ金属、アンモニウム塩、又はアルカノールアミンである]

で表される化合物、又は式(32)：



[式中、 $\text{R}^{22}$ 及び $\text{R}^{32}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～12の炭化水素基であり、 $\text{Z}^2$ は、炭素-炭素単結合又は式



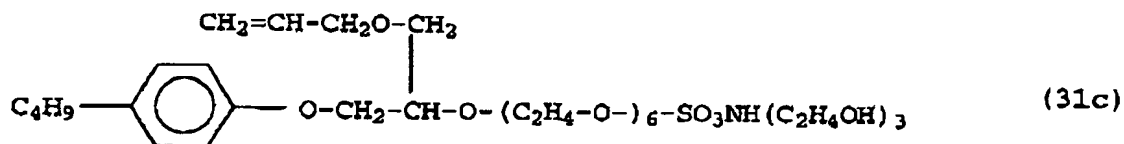
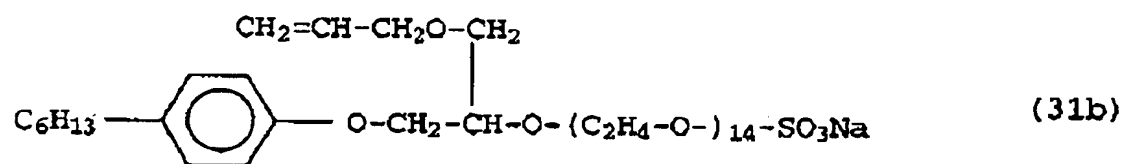
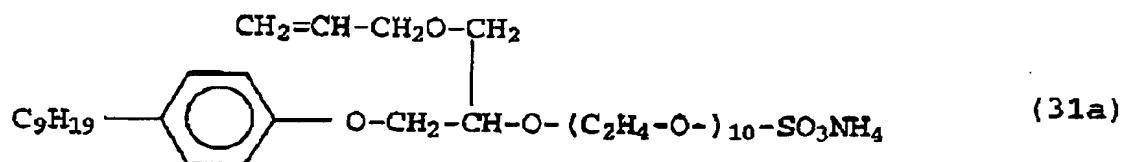
で表される基であり、 $j$  は 2 ～ 20 の整数であり、 $Y$  は水素原子又は式



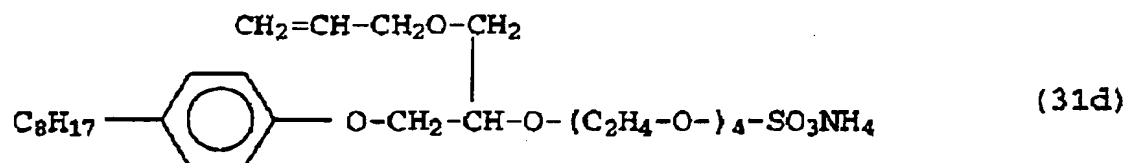
で表される基であり、 $\text{M}^2$  はアルカリ金属、アンモニウム塩、又はアルカノールアミンである]

で表される化合物が好ましい。

前記式 (31) で表される重合性界面活性剤は、特開平 5-320276 号公報、又は特開平 10-316909 号公報に記載されている。式 (31) における  $\text{R}^{21}$  の種類と  $i$  の値を適宜調整することによって、顔料粒子表面への吸着性と顔料粒子表面の親水性を調整することが可能である。式 (31) で表される好ましい重合性界面活性剤としては、具体的には、下記の式 (31a) ～ (31d) で表される化合物を挙げることができる。

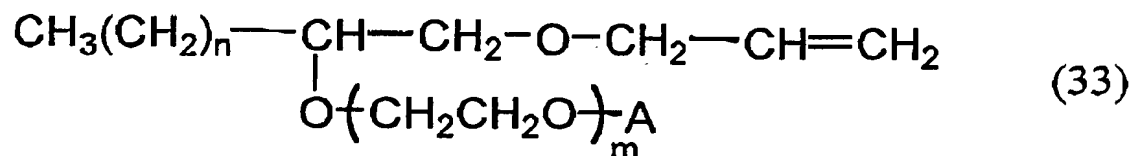






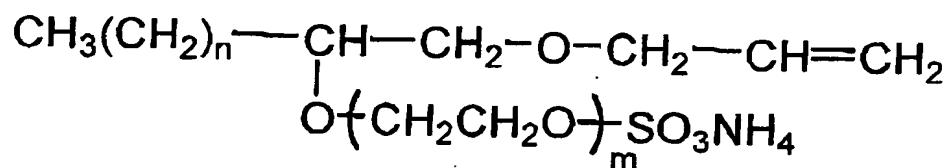
前記の重合性界面活性剤としては、市販品を用いることもできる。例えば、第一工業薬品株式会社のアクアロンHSシリーズ（アクアロンHS-05、HS-10、HS-20、HS-1025）、アクアロンRNシリーズ（RN-10、RN-20、RN-30、RN-50、RN-2025）、ニューフロンティアシリーズ（ニューフロンティアN-177E、S-510）、あるいは、旭電化工業株式会社のアデカリアソープSEシリーズ（SE-10N）、アデカリアソープNEシリーズ（NE-5、NE-10、NE-20、NE-30、NE-40）などを挙げることができる。

また、本発明において好ましく使用する重合性界面活性剤としては、例えば、一般式（33）：



〔式中、nは9又は11であり、mは2～20の整数であり、Aは水素原子又は $-\text{SO}_3\text{M}^3$ で表わされる基であり、 $\text{M}^3$ はアルカリ金属、アンモニウム塩又はアルカノールアミンである〕

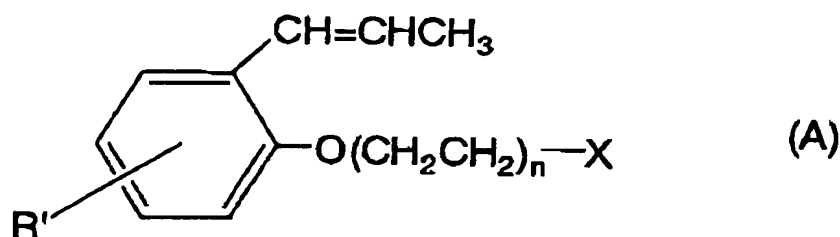
式（33）におけるnとmの値を適宜調整することによって、顔料粒子表面への吸着性と顔料粒子表面の親水性を調整することが可能である。式（33）で表される好ましい重合性界面活性剤としては、以下の化合物を挙げることができる。



[式中、nは9又は11、mは5又は10]

前記の重合性界面活性剤としては、市販品を用いることもできる。例えば、第一工業薬品株式会社のアクアロンKH-05、アクアロンKH-10、KH-20などを挙げることができる。

また、重合性界面活性剤としては、下記の式(A)で表される化合物も好ましい。



X; -SO<sub>3</sub>M, -H

[上式中、R'は水素原子または炭素数1から12の炭化水素基を表し、nは2～20の数を表し、Mはアルカリ金属、アンモニウム塩、またはアルカノールアミンを表す。]

以上に例示した重合性界面活性剤は、単独で、又は2種以上の混合物として用いることができる。

前述の本発明に用いる重合性界面活性剤の量(添加量)は、用いる重合性界面活性剤の臨界ミセル濃度(critical micelle concentration)以上であって、顔料に対して、5～70重量%程度の範囲が好ましく、10～50重量%程

度の範囲であることがさらに好ましい。前記添加量を5重量%以上とすることにより、マイクロカプセル化顔料粒子の凝集を抑制でき、分散性が優れた顔料分散液が得られる。さらに、得られた顔料分散液を用いたインクは、インクジェット記録ヘッドからの吐出安定性も優れ、紙繊維への吸着性が向上するとともに、印刷濃度および発色性が優れたものとなる。また、前記添加量を70重量%以下とすることで顔料粒子のマイクロカプセル化反応に寄与しない重合性界面活性剤の量を減らし、顔料粒子を芯物質に持たないポリマー粒子が発生することを抑制できる。

また、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料は、ウェット顔料、親水性基と疎水性基と重合性基とを有する重合性界面活性剤、その重合性界面活性剤に対して共重合可能なモノマー、重合開始剤及び水性媒体とを加え、乳化重合を行うことにより好適に製造することもできる。モノマーを適宜選択して用いることによって、本発明のマイクロカプセル化顔料を用いたインクをインクジェット記録方法によって記録媒体に印刷した場合に、着色剤であるマイクロカプセル化顔料の記録媒体への定着性や耐擦過性を向上することができる。また、モノマーを適宜選択して用いることによって、マイクロカプセル化顔料のインク中での耐溶剤性を制御でき、インクの保存安定性を向上することも容易である。特に、マイクロカプセル化顔料の記録媒体への定着性や耐擦過性は、本発明に係るマイクロカプセル化顔料の顔料粒子を被覆している共重合体（コポリマー）のガラス転移温度（ $T_g$ ）を $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $30^{\circ}\text{C}$ の範囲にすることによって得ることができる。ガラス転移温度が $30^{\circ}\text{C}$ を超えると定着性や耐擦過性は低下し、 $-20^{\circ}\text{C}$ より低いと耐溶剤性が低下する傾向がある。この共重合体（コポリマー）のガラス転移温度は、後述するモノマーを適宜選択することによって、 $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $30^{\circ}\text{C}$ の範囲にすることができる。

本発明に用いる上記のモノマーとしては、親水性モノマー及び疎水性モノマーを挙げることができる。

本発明に用いる疎水性モノマーは、その構造中に疎水性基と重合性基とを少なくとも有するもので、疎水性基が脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基の群から選択されたものが適する。また、本発明に用いる親水性モノマーは、その構造中に親水性基と重合性基とを少なくとも有するもので、親水性基がスルホン酸基、スルフィン酸基、カルボキシ基、カルボニル基およびこれらの塩、水酸基、オキシエチレン基、アミド基及びアミノ基の群から選択されたものが適する。

ここで、重合性基としては、親水性モノマーあるいは疎水性モノマーのどちらの場合であっても、ラジカル重合が可能な不飽和炭化水素基であって、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基からなる群から選択されるのが好ましい。

本発明に用いる疎水性モノマーにおいて、脂肪族炭化水素基としてはメチル基、エチル基、プロピル基等を、脂環式炭化水素基としてはシクロヘキシル基、ジシクロペンテニル基、イソボルニル基等を、芳香族炭化水素基としてはベンジル基、フェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。

さらに、疎水性モノマーの具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、ジメチルスチレン、 $p$ -tert-ブチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、 $p$ -クロルメチルスチレン等のスチレン誘導体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、 $n$ -プロピルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、 $n$ -オクチルアクリレート、アクリル酸ラウリル、ドデシルアクリレート、ステアシルアクリレート、トリデシルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソミリスチルアクリレート、イソステアシルアクリレート、イソアミルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル、フェノキシエチルアクリレート、

リレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、エチレンオキサイド変成ノニルフェノールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等の単官能アクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、*n*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、メタクリル酸ラウリル、ドデシルメタクリレート、ステアрилメタクリレート、トリデシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、イソオクチルメタクリレート、イソミリスチルメタクリレート、イソステアрилメタクリレート、イソアミルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、フェノキシエチルメタクリレート、フェノキシジエチレングリコールメタクリレート、フェノキシポリエチレングリコールメタクリレート、エチレンオキサイド変成ノニルフェノールメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等の単官能メタクリル酸エステル類；ステアリン酸とグリシジルメタクリレートの付加反応物等の油脂肪酸とオキシラン構造を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマーとの付加反応物；炭素原子数3以上のアルキル基を含むオキシラン化合物と（メタ）アクリル酸との付加反応物；アリルベンゼン、アリル-3-シクロヘキサンプロポネート、1-アリル-3,4-ジメトキシベンゼン、アリルフェノキシアセテート、アリルフェニルアセテート、アリルシクロヘキサン等のアリル化合物；フマル酸、マレイン酸およびイタコン酸のエステル類；N-置換マレイミド、環状オレフィンなどのラ

ジカル重合性基を有するモノマーが挙げられる。

また、本発明に用いる親水性モノマーとしては、その構造中に親水性基と重合性基とを少なくとも有するもので、親水性基がスルホン酸基、スルフィン酸基、カルボキシル基、カルボニル基およびこれらの塩、水酸基、オキシエチレン基、アミド基及びアミノ基の群から選択されたものが適する。特に、スルホン酸基、スルフィン酸基、カルボキシル基、カルボニル基およびこれらの塩は、普通紙に通常含まれるマグネシウム、カルシウム、アルミニウム等の各種の金属イオンや、カチオン性デンプンやカチオン性高分子と相互作用しやすい。また、普通紙を構成するセルロース繊維表面とも相互作用しやすい。したがって、上記の親水性モノマーを用いて製造したマイクロカプセル化顔料を使用したインクジェット記録用インクをインクジェット記録方法によって普通紙に印刷すると、上記のマイクロカプセル化顔料は普通紙の着弾位置近傍に溜まりやすいので、より確実に、高い印刷濃度が得られ、画像の滲みの発生も抑制できる。

このような観点から、本発明に用いる親水性モノマーの好ましい具体例としては、例えば、カルボキシル基を有するモノマーとして、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、イタコン酸、フマール酸、マレイン酸等が挙げられる。これらの中でもアクリル酸及びメタクリル酸が好ましい。また、スルホン酸基を有するモノマーとしては、例えば、4-スチレンスルホン酸及びその塩、ビニルスルホン酸及びその塩、スルホエチルアクリレート及びその塩、スルホエチルメタクリレート及びその塩、スルホアルキルアクリレート及びその塩、スルホアルキルメタクリレート及びその塩、スルホプロピルアクリレート及びその塩、スルホプロピルメタクリレート及びその塩、スルホアリールアクリレート及びその塩、

スルホアリールメタクリレート及びその塩、ブチルアクリルアミドスルホン酸及びその塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及びその塩等が挙げられる。また、ホスホン基を有するモノマーとしては、ホスホエチルメタクリレート等のリン酸基含有(メタ)アクリレートが挙げられる。また、水酸基を有するモノマーとして、たとえば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、ポリエチレングリコール400モノアクリレート、ポリエチレングリコール400モノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、N-ヒドロキシエチルアクリレート、N-ヒドロキシエチルメタクリレート、ジプロピレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート等が挙げられる。また、アミド基を有するモノマーとしては、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸アミノエチルアミド、アクリル酸メチルアミノエチルアミド、アクリル酸メチルアミノプロピルアミド、アクリル酸エチルアミノエチルアミド、アクリル酸エチルアミノプロピルアミド、アクリル酸アミノプロピルアミド、メタクリル酸アミノエチルアミド、メタクリル酸メチルアミノエチルアミド、メタクリル酸メチルアミノプロピルアミド、メタクリル酸エチルアミノエチルアミド、メタクリル酸エチルアミノプロピルアミド、メタクリル酸アミノプロピルアミド、ビニルピロリドン等が挙げられる。また、エチルジエチレングリコールアクリレート、エチルジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシエチレングリコールメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン等を挙げることができる。

また、本発明においては架橋性モノマーを使用することもできる。本発明において使用できる架橋性モノマーとしては、ビニル基、アリル基、アクリロイ

ル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、ビニレン基から選ばれる1種以上の不飽和炭化水素基を2個以上有する化合物であって、例えば、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、アリルアクリレート、ビス（アクリロキシエチル）ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ビス（アクリロキシネオペンチルグリコール）アジペート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2-ヒドロキシ-1, 3-ジアクリロキシプロパン、2, 2-ビス〔4-（アクリロキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（アクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（アクリロキシエトキシ・ジエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（アクリロキシエトキシ・ポリエトキシ）フェニル〕プロパン、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、テトラブロモビスフェノールAジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジ



オールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシ-1, 3-ジメタクリロキシプロパン、2, 2-ビス〔4-(メタクリロキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(メタクリロキシエトキシジエトキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(メタクリロキシエトキシポリエトキシ)フェニル〕プロパン、テトラブromobisフェノールAジメタクリレート、ジシクロペンタニルジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリグリセロールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート、アリルメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート等が挙げられる。

上記の架橋性モノマーを用いた場合、本発明のマイクロカプセル化顔料のカプセル壁材は架橋構造を有するポリマーとなり、各種の水溶性有機溶媒と水とからなる水性媒体中において長期の保存安定性に特に優れたものとなるその理由は明確ではないが、その一つの理由として、ポリマーが架橋構造を有することから耐溶剤性が向上することに起因するものと考えられる。

本発明に用いる前記架橋性モノマーの量(添加量)は、前記疎水性モノマーに対して0.0001倍モル～0.05倍モルの範囲であることが好ましく、0.001倍モル～0.01倍モルの範囲であることがさらに好ましい。0.05倍モルを超すと定着性の低下や耐擦性の低下、場合によっては粒子径の増大等が起こるため好ましくない。前記架橋性モノマーの添加量は上記の範囲内

で耐溶剤性と定着性及び耐擦性を考慮して適宜決定することが好ましい。

本発明のマイクロカプセル化顔料粒子のカプセル壁材を構成するポリマーは、上述したように重合性界面活性剤を重合、もしくは重合性界面活性剤およびモノマーを重合して得られる。この重合反応は公知の重合開始剤を用いて行うことができ、特にラジカル重合開始剤を用いることが好ましい。重合開始剤としては、水溶性の重合開始剤が好ましく、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、2, 2-アゾビス- (2-メチルプロピオンアミジン) 二塩酸塩、及び4, 4-アゾビス- (4-シアノ吉草酸) などが挙げられる。

本発明のマイクロカプセル化顔料の製造法を以下に説明する。

本発明においては、予めボールミル、ロールミル、アイガーミル、ジェットミル等の一般的な分散機でウェット顔料を前記重合性界面活性剤と水性媒体を用いて分散処理を行っておき、これを超音波発生器、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度調整器を備えた反応容器に入れ、必要に応じて前記モノマーを添加して超音波を所定時間照射した後、所定の重合温度まで昇温し、前記水溶性重合開始剤を純水に溶解した水溶液を滴下して、重合反応を行うことにより、本発明のマイクロカプセル化顔料を好適に得ることができる。重合終了後に、遠心分離濾過及び／又は限外濾過によって未反応物等の不純物を除去し、pH 7. 0～9. 0の範囲に調整し、さらに濾過等を行なって粗大粒子を除去することが好ましい。ここで、水性媒体とは、水を主成分とする溶媒のことであり、水の他に、任意成分として、例えば、グリセリン類やグリコール類のような水溶性有機溶媒等を含んでいても良い。また、重合温度は、60℃～90℃の範囲とするのが好ましい。

以上のようにして得られた本発明のマイクロカプセル化顔料は、顔料粒子がポリマー層で欠陥なく完全に被覆され、被覆ポリマーの最表面層では親水性基が水性媒体に向かって規則正しく配向しているものと考えられるので（図2参

照)、水性媒体に対して高い分散安定性を有するものとなる。

以上に本発明の実施形態のマイクロカプセル化顔料について説明したが、これらのマイクロカプセル化顔料の粒子径(平均粒子径)は、好ましくは400nm以下、更に好ましくは300nm以下、特に好ましくは50~200nmである。

### 水性分散液

本発明の実施形態に係る水性分散液は、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料を含むものであり、このような水性分散液としては、前記実施形態で述べた乳化重合後の液を好適に例示できる。この水性分散液に、さらにインクジェット記録用インクとするための他の配合成分を常法によって添加することにより、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクを製造できる。

本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクにおいて、このマイクロカプセル化顔料を含む水性分散液が精製処理されていることが好ましい。この水性分散液には、マイクロカプセル化顔料の他に、使用したモノマーに由来する未反応物、すなわち、前記重合性界面活性剤、前記重合性界面活性剤に対して共重合可能なコモノマー等に由来する未反応物が含まれていることがあり、精製処理によってインクジェット記録用インクに含まれる未反応物の濃度を低減することができる。

本発明においては、このように前記水性分散液中に含まれる未反応モノマー等の不純物を除去して精製し、前記マイクロカプセル化顔料の被覆ポリマーを構成する成分に由来する未反応物の濃度を低減することによって、インクジェット記録用インクの粘度を低下させることができる。これによってインク中の色材の含有量を高めることができる。したがって、この本発明のマイクロカプセル化顔料を用いたインクジェット記録用インクを普通紙に使用した場合には

印刷濃度をより高くすることができ、良好な彩度も得ることができ、画像の滲みの発生も抑制される。また、インクジェット記録用専用メディア、特にインクジェット用光沢メディアに使用した場合には良好な光沢性が得られ、特に前記マイクロカプセル化顔料の被覆ポリマーのガラス転移温度が30℃以下、より好ましくは15℃以下、さらに好ましくは10℃以下であると、より光沢性に優れた、彩度の高い、優れた鮮映性を有する画像が得られる。

本発明のマイクロカプセル化顔料を含む水性分散液の固形分以外の全成分に含まれる未反応物の量は、50000ppm以下であることが好ましく、10000ppm以下であることがより好ましい。ここで、未反応物とは、重合性界面活性剤、及び前記重合性界面活性剤に共重合可能な疎水性モノマー及び親水性モノマーからなるコモノマーのうち、マイクロカプセル化顔料の被覆ポリマーの形成に寄与しなかったもの、およびマイクロカプセル化顔料の基材であるポリマーの形成に寄与せずに水中に存在する副生成物の水溶性オリゴマーや水溶性ポリマーを言う。

精製処理を行う前の未反応物の濃度は、仕込み量に対して、通常、前記重合性界面活性剤は5～40重量%の範囲とされていることが好ましい。また、前記重合性界面活性剤及び前記重合性界面活性剤に共重合可能なコモノマーを乳化重合させた場合、前記重合性界面活性剤及び前記コモノマーは、それぞれ5～40重量%の範囲とされていることが好ましい。

マイクロカプセル化顔料を含む水性分散液を精製処理する方法としては、遠心分離法、限外ろ過法等を用いることができる。

また、本発明において、水性分散液中の前記重合性界面活性剤、前記コモノマーの濃度は以下の第1の方法又は第2の方法によって測定できる。

#### 第1の方法

すなわち、あらかじめ、イオン交換水に溶解した重合性界面活性剤、コモノマー（親水性モノマー）の分光特性を分光光度計で計測し、各物質のイオン交

換水中の溶解量と特性吸収波長における吸光度とから検量線を求めておく。次いで、得られたマイクロカプセル化顔料の水性分散液を遠心分離機にて20000回転で30分間遠心分離操作を行なって、得られた上澄み液を所定倍率（例えば、100倍）に希釈する。この希釈液を分光光度計で200～400 nmの吸光度を測定し、上記の検量線から上澄み液中の各物質の量を求める。

また、疎水性モノマーについては、あらかじめ、*n*-ヘキサン等の有機溶媒に溶解した疎水性モノマーの分光特性を分光光度計で計測し、*n*-ヘキサン等の有機溶媒中の溶解量と特性吸収波長における吸光度とから検量線を求めておく。次いで、得られたマイクロカプセル化顔料の水性分散液を*n*-ヘキサン等の有機溶媒と混合し有機溶媒相を採取して所定倍率に希釈する。この希釈液を分光光度計で200～400 nmの吸光度を測定し、上記の検量線から*n*-ヘキサン等の有機溶媒中に抽出された疎水性モノマー量を求める。

## 第2の方法

前もってイオン交換水に溶解した重合性界面活性剤、モノマー（親水性モノマー）を液体クロマトグラフィーで各物質のイオン交換水中の溶解量と保持時間とから検量線を求めておく。次いで、得られたマイクロカプセル化顔料の分散液を遠心分離機にて20000回転で30分間遠心分離操作を行って得られた上澄み液を液体クロマトグラフィーで分離し、重合性界面活性剤及び親水性モノマーの各保持時間の保持量と上記の検量線から上澄み液中の重合性界面活性剤及び親水性モノマーの溶解量を求める。

疎水性モノマーについては、あらかじめ、*n*-ヘキサン等の有機溶媒に溶解させた疎水性モノマーを液体クロマトグラフィーで*n*-ヘキサン等の有機溶媒中の溶解量と保持時間とから検量線を求めておく。次いで、得られたマイクロカプセル化顔料の水性分散液を*n*-ヘキサン等の有機溶媒と混合し有機溶媒相を採取し、これを液体クロマトグラフィーで分離し、疎水性モノマーの保持時間の保持量と上記の検量線から*n*-ヘキサン等の有機溶媒中に抽出された疎水

性モノマー量を求める。

### インクジェット記録用インク

本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、前記したように、水性分散液を含んでいる。

また、本発明の他の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料と水とを少なくとも含んでいる。マイクロカプセル化顔料の含有量は、インクジェット記録用インクの全重量に対して、1重量%～20重量%が好ましく、より好ましくは、3重量%～15重量%である。特に高い印刷濃度と高発色性を得るには、5重量%～15重量%が好ましい。

また、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクの溶媒は、水及び水溶性有機溶媒を基本溶媒として含むのが好ましく、また必要に応じて任意の他の成分を含むことができる。

本発明のインクに用いる上記水溶性有機溶媒としては、エタノール、メタノール、ブタノール、プロパノール、又はイソプロパノールなどの炭素数1～4のアルキルアルコール類などを挙げることができる。これらから1種又は2種以上の溶媒を選択して本発明のインクに用いることができる。

また、インクジェット記録用インクに保水性と湿潤性を付与するために、高沸点水溶性有機溶媒からなる湿潤剤を添加することが好ましい。このような高沸点水溶性有機溶媒としては、沸点が180℃以上の高沸点水溶性有機溶媒が好ましい。

本発明にもちいることができる、沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ペンタメチレングリコール、トリメチレングリコール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2-メチル-2

、4-ペンタンジオール、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルグリコール、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコールトリプロピレングリコール、分子量2000以下のポリエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、グリセリン、メソエリスリトール、及びペンタエリスリトールを挙げることができる。本発明に用いる高沸点水溶性有機溶媒は、沸点が200℃以上であることがさらに好ましい。これらの1種又は2種以上を本発明のインクに用いることができる。インクに高沸点水溶性有機溶媒を添加することにより、開放状態（室温でインクが空気に触れている状態）で放置しても、流動性と再分散性とを長時間で維持するインクジェット記録用インクを得ることができる。更に、このようなインクは、インクジェットブリantaを用いての印字中もしくは印字中断後の再起動時に、インクジェットノズルの目詰まりが生じ難くなるため、インクジェットノズルからの高い吐出安定性を有するインクが得られる。

これらの高沸点水溶性有機溶媒を含めた水溶性有機溶媒の合計の含有量は、インクジェット記録用インクの全重量に対して、好ましくは10～50重量%程度であり、より好ましくは10～30重量%である。

本発明のインクには、さらに2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、ε-カプロラクタム、ジメチルスルホキシド、スルホラン、モルホリン、N-エチルモルホリン、及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等からなる群から選ばれる一種以上の極性溶媒を添加することができる極性溶媒を添加することにより、インク中におけるカプセル化顔料粒子の分散性が向上するという効果が得られ、インクの吐出安定性を良好とすることができる。

これらの極性溶媒の含有量は、インクジェット記録用インクの全重量に対して、好ましくは0.1重量%～20重量%であり、より好ましくは1重量%～10重量%である。

本発明のインクジェット記録用インクは、水性媒体の記録媒体に浸透することを促進する目的で、浸透剤をさらに含有することが好ましい。水性媒体が記録媒体に対して素早く浸透することによって、画像の滲みが少ない記録物を得ることができる。このような浸透剤としては、多価アルコールのアルキルエーテル（グリコールエーテル類ともいう）、1, 2-アルキルジオールが好ましく用いられる。多価アルコールのアルキルエーテルとしては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-i s o-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-i s o-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-i s o-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-i s o-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル等が挙げられる。1, 2-アルキルジオールとしては、例えば1, 2-ペンタンジオール、及び1, 2-ヘキサンジオールなどが挙げられる。これらの他に、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-



ーヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール等の直鎖炭化水素のジオール類を挙げることができる。これらから適宜選択して本発明のインクに用いることができる。

特に、本発明の実施形態においては、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ペンタンジオール、及び1, 2-ヘキサジオールから選ばれる少なくとも1種を浸透剤として用いることが好ましい。これらの浸透剤の含有量は、インクジェット記録用インクの全重量に対して、総量で、好ましくは1~20重量%、さらに好ましくは1~10重量%である。浸透剤の含有量が1重量%より多くすることによって、インクの記録媒体への浸透性を向上する効果が得られ、さらに20重量%以下にすることにより、このインクを用いて印刷した画像に滲みが発生することを防止でき、またインクの粘度があまり高くないようにすることができる。また、特に、1, 2-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサジオール等の1, 2-アルキルジオールをインクに用いた場合、印字後のインクの乾燥性が良好になり、かつ、画像の滲みを少なくすることができる。が格段に改善される。

また、本発明のインクにグリセリンを含有することにより、そのインクをインクジェット記録に用いた場合のインクジェットノズルの目詰まりが発生しにくくなり、さらにインク自身の保存安定性を高めることもできる。

また、本発明のインクにグリコールエーテル類を用いる場合には、グリコールエーテル類とあわせて、後述するアセチレングリコール系界面活性剤を用いることが好ましい。

また、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、界面活性剤、特にアニオン性界面活性剤および/またはノニオン性界面活性剤を含むことが好ましい。アニオン性界面活性剤の具体例としては、アルカンサルホン酸塩

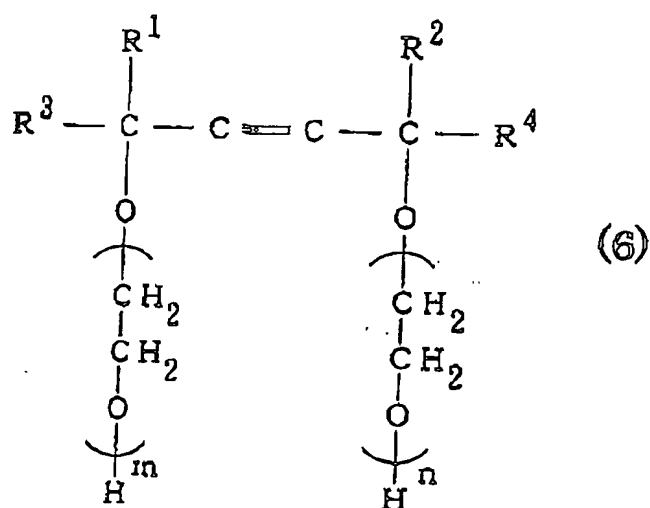
、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタリンスルホン酸、アシルメチルタウリン酸、ジアルキルスルホ琥珀酸、アルキル硫酸エステル塩、硫酸化油、硫酸化オレフィン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、脂肪酸塩、アルキルザルコシン塩、アルキルリン酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩、モノグリセライトリン酸エステル塩等が挙げられる。また、ノニオン性界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアミド、グリセリンアルキルエステル、ソルビタンアルキルエステル、シュガーアルキルエステル、多価アルコールアルキルエーテル、アルカノールアミン脂肪酸アミドなどが挙げられる。

より具体的には、アニオン性界面活性剤としてはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩などが挙げられ、ノニオン性界面活性剤の具体例としてはポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルなどのエーテル系、ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレートなどのエステル系等を挙げることができる。

特に、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、界面活性剤として、アセチレングリコール系界面活性剤および／またはアセチレンアルコ

ール系界面活性剤を含むことが望ましい。これにより、インクに含まれる水性媒体が記録媒体へ浸透しやすくなるため、種々の記録媒体に対して滲みの少ない画像を印刷できる。

本発明において用いられるアセチレングリコール系界面活性剤の好ましい具体例としては、下記の式(6)で表される化合物が挙げられる。



上記式(6)において、 $m$ 及び $n$ は、それぞれ $0 \leq m+n \leq 50$ を満たす数である。また、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、それぞれ独立してアルキル基（好ましくは炭素数6以下のアルキル基）である。

上記式(6)で表される化合物の中でも、特に好ましくは、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オールなどが挙げられる。上記式(6)で表される化合物は、アセチレングリコール系界面活性剤として市販されている市販品を利用することも可能であり、その具体例としては、サーフィノール104、82、465、485またはTG（いずれもAir Products and Chemicals, Inc.より入手可能）、オルフィンSTG、オルフィンE1010（以上、日信化学社製 商品名）が挙げられる。

アセチレンアルコール系界面活性剤としては、サーフィノール 61 (Air Products and Chemicals, Inc. より入手可能) 等が挙げられる。

これらのアセチレングリコール系界面活性剤及び／又はアセチレンアルコール系界面活性剤は、インクジェット記録用インクの全重量に対して、好ましくは 0.01～10 重量%の範囲、さらに好ましくは 0.1～5 重量%の範囲になるように用いることが好ましい。

また、本発明のインクジェット記録用インクは、pH調整剤を含有することができる。インクの pH は、7～9 の範囲に調整することが好ましく、7.5～8.5 の範囲に調整することがより好ましい。

pH調整剤としては、具体的には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸リチウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、シュウ酸ナトリウム、シュウ酸カリウム、シュウ酸リチウム、ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、フタル酸水素カリウム、酒石酸水素カリウムなどのカリウム金属類、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン塩酸塩、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、ブチルジエタノールアミン、モルホリン、プロパノールアミンなどのアミン類などが好ましい。

これらの中でも、水酸化アルカリ化合物又はアミンアルコールをインクに添加すると、本発明のマイクロカプセル化顔料粒子のインク中での分散安定性を向上させることができる。

本発明のインクに水酸化アルカリ化合物を添加する場合、その添加量はインクの総重量に対して、0.01 重量%～5 重量%であることが好ましく、0.05～3 重量%であることがさらに好ましい。

インクにアミンアルコールを添加する場合、その添加量は、インクの総重量に対して、0.1重量%～10重量%であることが好ましく、0.5～5重量%であることがさらに好ましい。

また、本発明のインクジェット記録用インクには、防カビ、防腐、又は防錆の目的で、安息香酸、ジクロロフェン、ヘキサクロロフェン、ソルビン酸、p-ヒドロキシ安息香酸エステル、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、デヒドロ酢酸ナトリウム、1,2-ベンチアゾリン-3-オン〔製品名：プロキセルXL（アビシア製）〕、3,4-イソチアゾリン-3-オン、4,4-ジメチルオキサゾリジン等から選ばれる一種以上の化合物を添加することができる。

また、本発明のインクジェット記録用インクには、記録ヘッドのノズルが乾燥するのを防止する目的で、尿素、チオ尿素、及びエチレン尿素等からなる群から選ばれる少なくとも一種を添加することもできる。

特に好ましい本発明のインクジェット記録用インクの実施態様の一例は、

- (1) 上記のマикроカプセル化顔料、
- (2) ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、及び炭素数4～10の1,2-アルキルジオールからなる群から選択される1種以上の化合物（浸透剤）、
- (4) グリセリン、
- (5) 水、

を少なくとも含むインクである。

特に好ましい本発明のインクジェット記録用インクの実施態様の別の一例は、

- (1) 本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料、
- (2) ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、及び/又は炭素数4～10の1,2-アルキルジオールか

らなる群から選択される1種以上の化合物(浸透剤)、

(3) アセチレングリコール系界面活性剤及び/又はアセチレンアルコール系界面活性剤、

(4) グリセリン、

(5) 水、

を少なくとも含む。

上記各実施態様において、浸透剤である(2)のジエチレングリコールモノブチルエーテル及び/又はトリエチレングリコールモノブチルエーテルの添加量はインク的全重量に対して、好ましくは10重量%以下であることが好ましく、0.5~5重量%であることがさらに好ましい。ジエチレングリコールモノブチルエーテル及び/又はトリエチレングリコールモノブチルエーテルをインクに添加することにより、インクの記録媒体への浸透性を向上することができ、印字品質の向上に役立つ。また、ジエチレングリコールモノブチルエーテル及び/又はトリエチレングリコールモノブチルエーテルは、アセチレングリコール系の界面活性剤の溶解性を向上させるという効果もある。

上記各実施態様において、浸透剤である上記(2)の炭素数4~10の1, 2-アルキルジオールをインクに添加する場合の添加量はインク的全重量に対して、15重量%以下であることが好ましい。炭素数が3以下の1, 2-アルキルジオールを用いた場合、記録媒体に対する十分な浸透性が得られず、炭素数が15を超える1, 2-アルキルジオールは水に溶解しにくくなるので好ましくない。インクの1, 2-アルキルジオールの量が15重量%を超えると、インクの粘度が増加する傾向にあるため好ましくない。1, 2-アルキルジオールとしては、具体的には1, 2-ペンタンジオール又は1, 2-ヘキサンジオールを用いるのが好ましく、いずれか一方を単独で用いることも、両者を併用することもできる。1, 2-ペンタンジオールは、インク的全重量に対して3~15重量%の範囲で添加するのが好ましい。インクに1, 2-ペンタンジ

オールを3重量%以上添加することにより、良好な浸透性を有するインクが得られる。1, 2-ヘキサンジオールは、インクの全重量に対して0.5~10重量%の範囲で添加するのが好ましく、前記範囲において良好な浸透性を有するインクが得られる。

また、上記各実施態様例のインクをインクジェット記録方法に用いる場合、インクジェットノズルの目詰まりが発生しにくくなるように（目詰まり信頼性の向上）、また、上記各実施態様例のインクを用いてインクジェット記録方法によって得られた印刷物の画像領域に白点（記録媒体上にインクのない微小な箇所）が発生するのを抑制するために、固体湿潤剤をインクの全重量に対して3重量%~20重量%で含有させることが好ましい。固体湿潤剤の添加は、上記各実施態様例に限らず、本発明のマイクロカプセル化顔料を用いたインクに添加することができる。

上記固体湿潤剤とは、保水機能を有する常温（25℃）で固体の水溶性物質を言う。好ましい固体湿潤剤は、糖類、糖アルコール類、ヒアルロン酸塩、トリメチロールプロパン及び1, 2, 6-ヘキサントリオールである。糖の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、ソルビット、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオースなどがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 $\alpha$ -シクロデキストリン及びセルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いる。また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ （ここで、 $n=2\sim5$ の整数を表す）で表される）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖など）があげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビトール、及び

キシリトールなどが挙げられる。ヒアルロン酸塩は、ヒアルロン酸ナトリウム 1%水溶液（分子量 350000）として市販されているものを使用することができる。特に好ましい固体湿潤剤は、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、糖類、及び糖アルコール類である。本発明のインクには、一種又は二種以上の固体湿潤剤を添加することができる。

インクに固体湿潤剤を用いることにより、その保水機能によってインクの水分の蒸発を抑えることができるため、インクジェットプリンタのインクの流路やインクジェットノズル周辺でインクの粘度が上昇することなく、また、インクの水分蒸発による皮膜の形成も起こりにくくなるため、ノズルの目詰りが起こり難くなる。また、上記の固体湿潤剤は化学的に安定であるため、インク中で分解することもなく、長期にわたってインクの品質を維持することができる。また、インクに上記の固体湿潤剤を添加した場合でも、インクがノズルプレートを濡らすことがなく、インクジェットノズルからインクを安定し吐出することができる。固体湿潤剤として、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、糖類、及び糖アルコール類から選ばれる化合物を用いた場合に特に優れた上記効果が得られる。

本発明のインク中に添加する上記の固体湿潤剤の量は、その合計量がインクの全重量に対して 3～20 重量%であることが好ましく、3～10 重量%であることがさらに好ましい。固体湿潤剤を二種以上混合して使用する場合は、好ましい組み合わせは、糖類、糖アルコール類、及びヒアルロン酸塩から選ばれる一種以上とトリメチロールプロパン、及び 1, 2, 6-ヘキサントリオールから選ばれる一種以上との組み合わせである。この組み合わせで固体湿潤剤をインクに添加した場合は、インクの粘度の上昇を抑えることができる。インク中に含まれる固体湿潤剤の量を 3 重量%以上にすることによって、インクジェットノズルの目詰まりを防止する効果が得られ、インク中に含まれる固体湿潤剤の量を 20 重量%以下にすることによってインクがインクジェットノズルから



安定して吐出できるように十分に低い粘度のインクを得ることができる。

上記後者の実施態様例においては、インクに（３）のアセチレングリコール系界面活性剤及び／又はアセチレンアルコール系界面活性剤を添加するが、これら界面活性剤はその合計量がインクの全重量に対して、０．０１～１０重量％、より好ましくは０．１～５重量％である。

このようなインクジェット記録用インクは、特に、分散安定性及び吐出安定性に優れ、更に、長期にわたって、ノズルの目詰まりもなく、安定した印字が可能である。また、普通紙や再生紙及びコート紙等の記録媒体において、印字後の乾燥性が良好で、滲みがなく、高い印刷濃度を有し、発色性に優れた高品位の画像を得ることができる。

一般に、顔料を分散させる場合には、界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤が用いられるが、これらの分散剤は顔料粒子表面に単に吸着しているのみであるので、通常は、何らかの環境要因によって分散剤が顔料粒子表面から脱離しやすい傾向にある。これに対して、本発明の実施形態においては、前記したように、ポリマー被膜又は架橋化ポリマー被膜で親水性基を表面に有する顔料粒子の表面を完全に包含し、顔料粒子表面を取り巻いているポリマー被膜又は架橋化ポリマー被膜が非常に強固に顔料粒子表面に固着するために、顔料粒子表面から脱離しにくくなっているものと考えられる。

更に詳しくは、界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤を用いて顔料を分散した顔料分散液を用いて、前記のアセチレングリコール系界面活性剤及び／又はアセチレンアルコール系界面活性剤と、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、又は１，２－アルキルジオール等の浸透剤で浸透性を向上したインクでは、細いノズルを通して吐出される際に加わる強い剪断力によって分散剤が顔料表面から容易に脱離して分散性の劣化をもたらし、吐出が不安定となる傾向がある。

これに対して、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料を用いたインクジェット記録用インクでは、こうした現象が全く認められず、安定に吐出される。また、ポリマー被膜又は架橋化ポリマー被膜で顔料粒子を包含しているために、良好な耐溶剤性が得られるので、上記の浸透剤による顔料粒子からの脱離の促進やポリマーの膨潤等が起こりにくくなり、長期にわたって優れた分散安定性を維持することができる。

また、界面活性剤や高分子分散剤等の分散剤を用いて顔料を分散した顔料分散液を用い、且つ浸透性を向上したインク組成物では、一般に、分散した当初から顔料表面に吸着せずに液中に溶解している分散剤や、その後に顔料から脱離した分散剤によってインク組成物の粘度が高くなる傾向にあるため、顔料の含有量が制限されることが多い。そのため、特に普通紙や再生紙においては十分な印刷濃度を得ることができずに良好な発色性が得られないことも多い。これに対して、本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料を用いたインク組成物では、前記したようにポリマー被膜又は架橋化ポリマー被膜が顔料粒子を包含しているので、顔料粒子から脱離しにくく、従って、インク組成物の粘度増加がないためインク組成物の低粘度化が容易であり、顔料粒子をより多く含有させることができるとの利点を有し、普通紙や再生紙上で十分な印刷濃度を得ることができる。

前記した特に好ましい本発明の実施形態において、前記（２）のアセチレングリコール系界面活性剤及び／又はアセチレンアルコール系界面活性剤の添加量はインクの全重量に対して、好ましくは０．０１～１０重量％、より好ましくは０．１～５重量％である。

前記した特に好ましい本発明の実施形態において、前記（３）の浸透剤としてのジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルの添加量はインク組成物の全重量に対して、好ましくは１０重量％以下、より好ましくは０．５～５重量％である。ジエチレングリコールモ

ノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルを添加すると、浸透性の向上に顕著な効果を示す。また、ジエチレングリコールモノブチルエーテル及び／又はトリエチレングリコールモノブチルエーテルの添加は、アセチレングリコール系の界面活性剤の溶解性を向上させることと印字品質の向上に役立つ。

前記した特に好ましい本発明の実施形態において、前記（３）の浸透剤としての炭素数４～１０の１，２－アルキレンジオールはインク組成物の全重量に対して、好ましくは１５重量％以下である。炭素数が３以下の１，２－アルキレンジオールでは十分な浸透性が得られず、炭素数が１５を超えると水に溶解しにくくなるので好ましくない。添加量が１５重量％を超えると粘度増加の傾向が現れるので適当ではない。１，２－アルキレンジオールとしては、具体的には１，２－ペンタンジオール又は１，２－ヘキサジオールを用いるのが好ましく、それらを単独で又は両者を一緒に用いることができる。１，２－アルキレンジオールは、０．１～１５重量％の範囲で添加するのが好ましい。特に１，２－ヘキサジオールを使用する場合は、０．５～１０重量％の範囲で添加するのが好ましい。０．５重量％未満では良好な浸透性が得られない。

また、特に、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクは、目詰まりが発生しにくい特性（目詰まり信頼性）の上昇、及び、得られる記録物の画像領域において意図しない白点が発生するのを抑制するために、固体湿潤剤をインクの全重量に対して３重量％～２０重量％で含有するのが好ましい。

本明細書において、固体湿潤剤とは、保水機能を有する常温（２５℃）で固体の水溶性物質を言う。特に好ましい固体湿潤剤は、糖類、糖アルコール類、ヒアルロン酸塩、トリメチロールプロパン、１，２，６－ヘキサントリオールである。糖の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フル

クトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、（ソルビット）、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 $\alpha$ -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式  $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ （ここで、 $n=2\sim5$ の整数を表す）で表される）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖など）があげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビトール、キシリトールなどが挙げられる。ヒアルロン酸塩は、ヒアルロン酸ナトリウム1%水溶液（分子量350000）として市販されているものを使用することができる。これらの固体湿潤剤は単独あるいは2種以上を混合して使用する。

固体湿潤剤を使用することによって、その保水機能によって水分の蒸発を抑えることができるため、インクの流路やノズル周辺での粘度の上昇がなく、また皮膜も形成されにくいため、目詰りが起こり難くなる。また、上記の固体湿潤剤は化学的に安定であるため、インク中で分解することもなく、長期にわたって性能を維持することができる。また、上記の固体湿潤剤を添加してもインクがノズルプレートを濡らすことはなく、安定した吐出を得ることができる。

本発明においては、上記の固体湿潤剤の含有量は、単独で使用する場合には、インクジェット記録用インク組成物の全重量に対して3～20重量%が好ましく、より好ましくは3～10重量%であり、二種以上混合して使用する場合には、インクジェット記録用インクの全重量に対して、二種以上の総量が3～20重量%であるのが好ましく、より好ましくは3～10重量%である。二種以上混合して使用する場合の好ましい組み合わせは、糖類、糖アルコール類、ヒアルロン酸塩のグループとトリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサン

トリオールของกลุ่มとの組み合わせである。この組み合わせは、添加によるインクの粘度の上昇を抑えることが可能なため好ましい。固体湿潤剤の含有量が3重量%未満では目詰まり性の改善に十分な効果が得られず、また20重量%を越えると粘度が上昇し安定な吐出が得られにくくなるという弊害が起こりやすい。

以上、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクを説明したが、着色剤として含有される本発明の実施形態に係るマイクロカプセル化顔料は、前述したように、着色剤粒子の粒子径が小さく、形状が真球状であることから、インクの流動性がニュートニアンとなりやすく、表面の親水性基が水性媒体側に向かって規則正しく密に配向しているため、静電的な反発力が効果的に生じているものと考えられることから、従来のマイクロカプセル化顔料と比較して吐出安定性にも優れ、より分散性（高分散性）および分散安定性に優れ、さらに、着色剤の含有濃度が向上したインクジェット記録用インクを作製することができる。

インクジェット記録は、本発明の実施形態に係るインクジェット記録用インクを公知のインクジェットプリンタに搭載し、普通紙やインクジェット用記録媒体等の記録媒体に印刷することにより、好適に行われ、これにより、記録ヘッドからのインクの吐出安定性を優れたものにできるとともに、画像の堅牢性、耐擦性および発色性に優れ、画像の印刷濃度が高く、画像が滲みにくい記録物を得ることができる。また、記録媒体として普通紙を使用しても、画像が滲みにくく、また画像の発色性が高い記録物が得られる。

#### EXAMPLES

The present invention will be illustrated in greater detail with reference to the following Examples and Comparative Examples, but the invention should not be construed as being limited thereto.

### マイクロカプセル化顔料“MCP1”の製造

ウェットシアン顔料（水分量60%のC. I. ピグメントブルー15：3）100gと重合性界面活性剤アクアロンKH-10を10gとイオン交換水50gを添加して混合し、アイガーモーターミルM250型（アイガー・ジャパン社製）で、ビーズ充填率70%及び回転数5000rpmの条件下で1時間分散した。これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。次いで、反応容器の内温を80℃に昇温した後、イオン交換水10gに重合開始剤である過硫酸カリウム0.2gを溶解した水溶液を滴下して、反応容器内に窒素を導入しながら、80℃で3時間重合した。重合終了後、5倍量のイソプロピルアルコールを添加して重合生成物を沈殿させ、さらに遠心分離機で重合生成物を沈降させて上澄み液を取り除いた後に、イオン交換水250gを加えて45kHzの超音波を30分間照射して再度分散した。得られた分散液を2mol/l水酸化カリウム水溶液でpH9に調製し、孔径1μmのメンブレンフィルターでろ過して粗大粒子を除去し目的のマイクロカプセル顔料“MCP1”の分散液を得た。

リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で数平均粒子径を測定したところ、約300nmであった。

### マイクロカプセル化顔料“MCP2”の製造

ウェットマゼンタ顔料（水分量60%のC. I. ピグメントレッド122）100gと重合性界面活性剤アクアロンKH-10を10gとベンジルメタクリレート12g、ドデシルメタクリレート8g、とイオン交換水50gを添加して混合し、マイクロフルイダイザー M-140K（Microfluidics社製）で1時間分散処理を行った。これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を80℃に昇温した後、イオン交換水10gに重合開始剤であ

る過硫酸カリウム0.2 gを溶解した水溶液を滴下し、反応容器内に窒素を導入しながら、80℃で3時間重合した。重合終了後、5倍量のイソプロピルアルコールを添加して重合生成物を沈殿させ、さらに遠心分離機で重合生成物を沈降させて上澄み液を取り除いた後に、イオン交換水250 gを加えて45 KHzの超音波を30分間照射して再度分散した。得られた分散液を2 mol/l水酸化カリウム水溶液でpH 9に調製し、孔径1 μmのメンブレンフィルターでろ過して粗大粒子を除去し目的のマイクロカプセル顔料“MCP 2”の分散液を得た。

リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA 150で数平均粒子径を測定したところ、約300 nmであった。

#### マイクロカプセル化顔料“MCP 3”の製造

ウェットイエロー顔料（水分量60%のC. I. ピグメントイエロー17）100 gと重合性界面活性剤アデカリアソープSH-10Nを15 gとイソボルニルメタクリレート5 gとドデシルメタクリレート8 gと2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を0.5 gとイオン交換水50 gを添加して混合し、アイガーモーターミルM250型（アイガー・ジャパン社製）で、ビーズ充填率70%及び回転数5000 rpmの条件下で1時間分散した。これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を80℃に昇温した後、イオン交換水10 gに重合開始剤である過硫酸カリウム0.2 gを溶解した水溶液を滴下し、反応容器内に窒素を導入しながら、80℃で3時間重合した。重合終了後、孔径1 μmのメンブレンフィルターで濾過し、粗大粒子を除去した後、限外濾過を行なった後、イオン交換水150 gを加えて45 KHzの超音波を30分間照射して分散した。得られた分散液を2 mol/l水酸化カリウム水溶液でpH 9に調製し、孔径1 μmのメンブレンフィルターでろ過して粗大

粒子を除去し目的のマイクロカプセル顔料“MCP3”の分散液を得た。

リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で数平均粒子径を測定したところ、約300nmであった。

#### マイクロカプセル化顔料“MCP4”の製造

ウェットシアン顔料（水分量60%のC. I. ピグメントブルー15:4）100gと重合性界面活性剤アクアロンKH-10を15g、ベンジルメタクリレート7g、ドデシルメタクリレート4g、ジエチレングリコールジメタクリレート0.1g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を0.5g、及びイオン交換水50gを添加して混合し、マイクロフルイダイザーM-140K（Microfluidics社製）で1時間分散処理を行った。これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を80℃に昇温した後、イオン交換水10gに重合開始剤である過硫酸カリウム0.2gを溶解した過硫酸カリウム水溶液を滴下し、反応容器内に窒素を導入しながら、80℃で3時間重合した。重合終了後、孔径1μmのメンブレンフィルターで濾過し、粗大粒子を除去した後、限外濾過を行なった後、イオン交換水150gを加えて45KHzの超音波を30分間照射して分散した。得られた分散液を2mol/l水酸化カリウム水溶液でpH9に調製し、孔径1μmのメンブレンフィルターでろ過して粗大粒子を除去し目的のマイクロカプセル顔料“MCP4”の分散液を得た。

リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で数平均粒子径を測定したところ、約280nmであった。

#### マイクロカプセル化顔料“MCP5”の製造

2-メトキシベンズアミノ-5-N, N'-ジエチルアミノスルホニルクロ



ライド25.8 gを常法に従ってジアゾ化し、ジアゾニウム塩を得る。これを、2-ヒドロキシナフタレン-3-カルボイル-5'-クロル-2', 4'-ジメトキシアニライド38 gから常法に従って調製した下漬剤と混合カップリングしてC. I. ピグメントレッド5のスラリーを得る。このスラリー20 gに、重合性界面活性剤アクアロンKH-10を10 gとイオン交換水100 gを添加して混合し、マイクロフルイダイザー M-140K (Microfluidics社製)で1時間分散処理を行った。これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を80℃に昇温した後、イオン交換水10 gに重合開始剤である過硫酸カリウム0.2 gを溶解した水溶液を滴下し、反応容器内に窒素を導入しながら、80℃で3時間重合した。重合終了後、5倍量のイソプロピルアルコールを添加して重合生成物を沈殿させ、さらに遠心分離機で重合生成物を沈降させて上澄み液を取り除いた後に、イオン交換水40 gを加えて45 kHzの超音波を30分間照射して再度分散した。これを2 mol/l水酸化カリウム水溶液でpH9に調製し、孔径1  $\mu$ mのメンブレンフィルターでろ過し粗大粒子を除去して目的のマイクロカプセル化顔料“MCP5”の分散液を得た。

リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で数平均粒子径を測定したところ、約280 nmであった。

#### マイクロカプセル化顔料“MCP6”の製造

3, 3'-ジクロロベンジジン17.4 gを常法に従ってテトラゾ化してテトラゾニウム塩を得る。一方、アセトアセトメタキシリダイド29.5 gとアセトアセトアニライドパラスルホン酸0.4 gをアルカリの存在下で混合溶解し、常法に従って下漬剤を作製する。両液を混合し、カップリングさせ、顔料の懸濁液を生成する。この懸濁液20 gに、重合性界面活性剤アデカリアソ

ーブSE-10Nを5gとベンジルメタクリレートと2gとn-ブチルメタクリレートと3.14gとイオン交換水50gを添加して混合し、アイガーモーターミルM250型(アイガー・ジャパン社製)で、ビーズ充填率70%及び回転数5000rpmの条件下で1時間分散した。これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を80℃に昇温した後、イオン交換水10gに重合開始剤である過硫酸カリウム0.2gを溶解した水溶液を滴下し、反応容器内に窒素を導入しながら、80℃で3時間重合した。重合終了後、孔径1μmのメンブレンフィルターで濾過し、粗大粒子を除去した後、限外濾過を行なった後、2mol/l水酸化カリウム水溶液でpH9に調製し、孔径1μmのメンブレンフィルターでろ過して粗大粒子を除去し目的のマイクロカプセル化顔料“MCP6”の分散液を得た。

リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で数平均粒子径を測定したところ、約280nmであった。

#### マイクロカプセル化顔料分散液“MCP20”の製造

ウェットシアン顔料(水分量60%のC. I. ピグメントブルー15:3)100gと10gの重合性界面活性剤アクアロンKH-10をとイオン交換水50gを添加して混合し、アイガーモーターミルM250型(アイガー・ジャパン社製)で、ビーズ充填率70%及び回転数5000rpmの条件下で1時間分散した。これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を80℃に昇温した後、イオン交換水10gに重合開始剤である過硫酸カリウム0.2gを溶解した水溶液を滴下し、反応容器内に窒素を導入しながら、80℃で3時間重合した。重合終了後、5倍量のイソプロピルアルコールを添加して重合生成物を沈殿させ、さらに遠心分離機で重合生成物を沈降させて上澄み液を取り除いた。

後に、イオン交換水 250 g を加えて 45 KHz の超音波を 30 分間照射して再度分散した。得られた分散液を 2 mol/l 水酸化カリウム水溶液で pH 9 に調製し、孔径 1  $\mu$ m のメンブレンフィルターでろ過して粗大粒子を除去し目的のマイクロカプセル顔料の分散液を得た。

上記のマイクロカプセル化顔料分散液の一部を遠心分離機にて 20000 回転で 30 分間遠心分離操作を行った。この操作により得られた上澄み液を 1000 倍に希釈して分光光度計で 200 ~ 400 nm の吸光度を測定し、予め求めておいたアクアロン KH-10 の特定波長における検量線を用いて、上澄み液中のアクアロン KH-10 の含有量を算出し、未反応量を求めた。未反応物は、アクアロン KH-10 が 30 wt % であった。

一方、上記のマイクロカプセル化顔料分散液を限外濾過装置でクロスフロー法による限外濾過を行った。限外濾過後の分散液の一部を上記と同様の方法で上澄み液中のアクアロン KH-10 の含有量から未反応量を求めた。未反応物のは、アクアロン KH-10 が 10000 ppm 未満であった。

こうして得られた限外濾過後のマイクロカプセル化顔料分散液 "MCP 20" をリーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラック UPA 150 で体積平均粒子径を測定したところ、110 nm であった。

#### マイクロカプセル化顔料分散液 "MCP 21" の製造

ウェットシアン顔料（水分量 60 % の C. I. ピグメントレッド 122）100 g と重合性界面活性剤アクアロン KH-10 を 10 g、ベンジルメタクリレート 12 g、ドデシルメタクリレート 8 g とイオン交換水 50 g を添加して混合し、マイクロフルイダイザー M-140K (Microfluidics 社製) で 1 時間分散処理を行った。これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を 80  $^{\circ}$ C に昇温した後、イオン交換水 10 g に重合開始剤である

過硫酸カリウム 0.2 g を溶解した過硫酸カリウム水溶液を滴下し、反応容器内に窒素を導入しながら、80℃で3時間重合した。重合終了後、5倍量のイソプロピルアルコールを添加して重合生成物を沈殿させ、さらに遠心分離機で重合生成物を沈降させて上澄み液を取り除いた後に、イオン交換水 250 g を加えて 45 KHz の超音波を 30 分間照射して再度分散した。得られた分散液を 2 mol/l 水酸化カリウム水溶液で pH 9 に調製し、孔径 1 μm のメンブレンフィルターでろ過して粗大粒子を除去し目的のマイクロカプセル顔料の分散液を得た。

上記のマイクロカプセル化顔料分散液の一部を遠心分離機にて 20000 回転で 30 分間遠心分離操作を行った。この操作により得られた上澄み液を液体クロマトグラフィーで分離した。予め求めておいたアクアロン KH-10 検量線を用いて、上澄み液中のアクアロン KH-10 の含有量を求めた。また、上記のマイクロカプセル化顔料分散液の一部に所定量の n-ヘキサンを加えて良く混合してから、遠心分離機にて 20000 回転で 30 分間の遠心分離操作を行ない、分離した n-ヘキサン層を抽出して、これを液体クロマトグラフィーで分離した。予め求めておいたベンジルメタクリレート、ドデシルメタクリレートの検量線から n-ヘキサンで抽出されたベンジルメタクリレート、ドデシルメタクリレートの含有量を求めた。これらからアクアロン KH-10、ベンジルメタクリレート、ドデシルメタクリレートの未反応量を求めた。未反応物は、アクアロン KH-10 が 30 wt %、ベンジルメタクリレートが 10 wt %、ドデシルメタクリレートが 10 wt % であった。

一方、上記の得られたマイクロカプセル化顔料分散液を限外濾過装置でクロスフロー法による限外濾過を行った。限外濾過後の分散液の一部を上記と同様の方法で上澄み液中のアクアロン KH-10 の含有量と限外濾過後の分散液の一部を n-ヘキサンで抽出した抽出液中のベンジルメタクリレート、ドデシルメタクリレートの含有量とから未反応量を求めた。未反応物の濃度は、アクア

ロンKH-10、ベンジルメタクリレート、ドデシルメタクリレート合わせて10000ppm未満であった。

得られた分散液をリーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で体積平均粒子径を測定したところ、130nmであった。また、得られた限外濾過後の分散液を室温で乾燥させ、これを熱走査型熱量計（示差走査熱量計：DSC）DSC200（セイコー電子（株）製）を用いてガラス転移温度を測定したところ、-7℃であった。

マイクロカプセル化顔料“MCP1”～“MCP6”、“MCP20”及び“MCP21”のアスペクト比及びZingg指数の測定結果を表1に示す。

表1

マイクロカプセル化顔料	MCP1	MCP2	MCP3	MCP4	MCP5	MCP6	MCP20	MCP21
アスペクト比	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Zingg指数	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

#### マイクロカプセル化顔料“MCP7”～“MCP10”の作製

MCP7（マイクロカプセル化シアン顔料）、MCP8（マイクロカプセル化シアン顔料）、MCP9（マイクロカプセル化マゼンタ顔料）、MCP10（マイクロカプセル化イエロー顔料）を、特開平10-140065号公報に記載の方法に準じて製造した。

#### “MCP7”の作製

フラスコにメチルエチルケトン250gを仕込み、窒素シール下に、攪拌しながら、75℃まで昇温させ、n-ブチルメタクリレート85g、n-ブチルアクリレート90g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート40g、メタクリル酸25g及び重合開始剤パーブチルO（日本油脂（株）製のtert-ブチ

ルパーオキシオクトエート) 20 g から成る混合液を2時間かけて滴下し、更に15時間反応させて、ビニル系ポリマーの溶液を得た。

上記のポリマー溶液8 g をステンレス製ビーカーに、ジメチルエタノールアミン0.4 g とシアン顔料 (C. I. ピグメント・ブルー15 : 3) 8 g とともに加え、さらにイオン交換水を加えて総量が40 g となるようにし、平均粒子径が0.5 mm のジルコニアビーズ250 g を加えて、サンドミルを用いて、4時間混練を行った。混練終了後に、ジルコニアビーズを濾別して、塩基で中和されたカルボキシル基を有するポリマーと顔料から成る分散体を水に分散したものを得た。これを、常温で、分散機で攪拌しながら、1規定塩酸を樹脂が不溶化して顔料に固着するまで添加した。この時のpHは3~5であった。ポリマーの固着した顔料を含有する水性媒体を吸引濾過し、水洗して、含水ケーキを得た。この含水ケーキを分散機で攪拌しながら、分散体のpHが8.5~9.5となるまで10% NaOH水溶液を加え、1時間攪拌を続けた後に、イオン交換水を加えて、固形分濃度が20%となるように調整して、カーボンブラックのマイクロカプセル化顔料MCP7を得た。アスペクト比は1.4、Zingg指数は、1.4であった。

リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で数平均粒子径を測定したところ、約180 nmであった。

#### “MCP8”の作製

フラスコにメチルエチルケトン250 gを仕込み、窒素シール下に、攪拌しながら、75℃まで昇温させ、n-ブチルメタクリレート155 g、n-ブチルアクリレート20 g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート35 g、メタクリル酸40 g及び重合開始剤パーブチルO 5 gから成る混合液を2時間かけて滴下し、更に15時間反応させて、ビニル系ポリマーの溶液を得た。

上記のポリマー溶液10 gと、シアン顔料 (C. I. ピグメント・ブルー1

5 : 3) 7 g、メチルエチルケトン40 g、平均粒子径が0.5 mmのセラミック・ビーズ150 gを、ステンレス製容器に入れ、ビーズミル分散機を用いて分散させた後、セラミック・ビーズを濾別して、マイクロカプセル化顔料用ペーストを調製した。

次に、上記のマイクロカプセル化顔料用ペースト20 gとジエタノールアミン0.2 gを混合して有機溶媒相とし、この有機溶媒相を超音波を照射しながら撹拌しているところへ、イオン交換水25 gを20分間かけて滴下し転相乳化させて、マイクロカプセル化顔料含有水性分散液を得た。

更に、このマイクロカプセル化顔料含有水性分散液を、85℃で蒸留することによって溶剤を留去させた。このようにして、C. I. ピグメント・ブルー15 : 3のマイクロカプセル化顔料MCP8を得た。アスペクト比は1.4、Zingg指数は、1.4であった。

リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で数平均粒子径を測定したところ、約180 nmであった。

#### “MCP9”の作製

フラスコにメチルエチルケトン250 gを仕込み、窒素シール下に、撹拌しながら、75℃まで昇温させ、n-ブチルメタクリレート170 g、n-ブチルアクリレート58 g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート35 g、アクリル酸35 g及び重合開始剤パーブチルO 20 gから成る混合液を2時間かけて滴下し、更に15時間反応させて、ビニル系ポリマーの溶液を得た。

上記のポリマー溶液15 gをステンレス製ビーカーに、ジメチルエタノールアミン0.8 gとマゼンタ顔料(C. I. ピグメントレッド122)15 gとともに加え、さらにイオン交換水を加えて総量が75 gとなるようにし、平均粒子径が0.5 nmのジルコニアビーズ250 gを加えて、サンドミルを用いて、4時間混練を行った。混練終了後に、ジルコニアビーズを濾別して、塩基

で中和されたカルボキシル基を有するポリマーと顔料から成る分散体を水に分散したものを得た。これを、常温で分散機で攪拌しながら、1規定塩酸を樹脂が不溶化して顔料に固着するまで添加した。この時のpHは3～5であった。ポリマーの固着した顔料を含有する水性媒体を吸引濾過し、水洗して、含水ケーキを得た。この含水ケーキを分散機で攪拌しながら、分散体のpHが8.5～9.5となるまで10%NaOH水溶液を加え、1時間攪拌を続けた後に、イオン交換水を加えて、固形分濃度が20%となるように調整して、C. I. ピグメント・レッド122のマイクロカプセル化顔料MCP9を得た。アスペクト比は1.4、Zingg指数は、1.4であった。

リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で数平均粒子径を測定したところ、約250nmであった。

#### “MCP10”の作製

フラスコにメチルエチルケトン250gを仕込み、窒素シール下に、攪拌しながら、75℃まで昇温させ、n-ブチルメタクリレート170g、n-ブチルアクリレート5g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート35g、アクリル酸35g及び重合開始剤パーブチルO 20gから成る混合液を2時間かけて滴下し、更に15時間反応させて、ビニル系ポリマーの溶液を得た。

上記のポリマー溶液15gをステンレス製ビーカーに、ジメチルエタノールアミン0.8gとイエロー顔料(C. I. ピグメント・イエロー・110)15gとともに加え、さらにイオン交換水を加えて総量が75gとなるようにし、平均粒子径が0.5mmのジルコニアビーズ250gを加えて、サンドミルを用いて、4時間混練を行った。混練終了後に、ジルコニアビーズを濾別して、塩基で中和されたカルボキシル基を有するポリマーと顔料から成る分散体を水に分散したものを得た。これを、常温で、分散機で攪拌しながら、1規定塩酸を樹脂が不溶化して顔料に固着するまで添加した。この時のpHは3～5で



あった。ポリマーの固着した顔料を含有する水性媒体を吸引濾過し、水洗して、含水ケーキを得た。この含水ケーキを分散機で攪拌しながら、分散体のpHが8.5～9.5となるまで10%NaOH水溶液を加え、1時間攪拌を続けた後に、イオン交換水を加えて、固形分濃度が20%となるように調整して、C. I. ピグメント・イエロー・110のマイクロカプセル化顔料MCP10を得た。アスペクト比は1.4、Zingg指数は、1.4であった。

リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で数平均粒子径を測定したところ、約180nmであった。

#### “MCP11”の作製

市販のマゼンタ顔料(C. I. ピグメント・レッド・122)(HOSTAPERMPINK EB TRANS(Clariant製))40gと重合界面活性剤アクアロンKH-10を8gとベンジルメタクリレート5gとドデシルメタクリレート8gとイオン交換水200gを添加混合した後、45kHzの超音波を1時間照射した。これを、攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、温度調整器、窒素導入管及び超音波発生器を備えた反応容器に投入した。反応容器の内温を80℃に昇温した後、イオン交換水10gに重合開始剤として過硫酸カリウム0.2gを溶解した過硫酸カリウム水溶液を滴下し、窒素を導入しながら、80℃で3時間重合した。重合終了後、リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150で数平均粒子径を測定したところ、約7μmであった。

以上のように、実施例のマイクロカプセル化顔料“MCP1”～“MCP-6”は、粒径が300nm以下、さらに、“MCP20”～“MCP21”は、粒径が150nm以下で、アスペクト比が1.0かつZingg指数が1.0で、真球状であったのに対し、比較例のマイクロカプセル化顔料“MCP7”～“MCP11”は、粒径が160nm以上であり、“MCP7”～“MCP

10”は、アスペクト比が1.3より大きく、Z i n g g 指数もまた1.3より大きくなり、真球状ではなかった。なお、アスペクト比及びZ i n g g 指数は、水性分散液をイオン交換水で100倍に希釈し、乾燥させて、透過型電子顕微鏡（TEM）および走査型電子顕微鏡（SEM）で粒子を観察し、粒子の短径、長径、厚みを測定することによって求めた。

次に、表面処理有機顔料（従来例1に相当）“P1”～“P5”を製造した。

ここで、以下に示す“顔料粒子の表面における親水性基の導入量”は、以下の方法によって求めた。

#### 親水性基（アニオン性基）の導入量の定量

##### スルホン化剤によって親水性基を導入した場合：

スルホン化剤によって表面が処理された顔料粒子を酸素フラスコ燃焼法で処理し、0.3%過酸化水素水溶液に吸収させた後、イオンクロマトグラフ法（ダイオネクス社；2000i）で硫酸イオン（2価）を定量し、この値をスルホン酸基に換算し、顔料1g当たりの当量として示した。

##### カルボキシル化剤によって親水性基を導入した場合：

手法としては、ツアイゼル法を用いる。ジアゾメタンを適当な溶剤に溶かし込み、これを滴下することによって顔料粒子表面の活性水素を全てメチル基に交換する。こうして処理した顔料に、比重1.7のヨウ化水素酸を加え加熱して、メチル基をヨウ化メチルとして気化させる。このヨウ化メチルの気体を硝酸銀溶液でトラップしてヨウ化メチル銀として沈殿させる。このヨウ化銀の重量より元のメチル基の量、即ち活性水素の量を測定し、顔料1g当たりのモル量（mmol/g）として示した。

##### 親水性基（アニオン性基）を表面に有するブラック顔料粒子“P1”の作製

カーボンブラック（三菱化学社製「MA-7」）15部をスルホラン（スルホン化剤）200部中に混合し、アイガーモーターミルM250型（アイガージャ

パン社製)で、ビーズ充填率70%及び回転数5000rpmの条件下で1時間分散し、分散した顔料ペーストと溶剤の混合液をエバポレーターに移し、30mmHg以下に減圧しながら、120℃に加熱して、系内に含まれる水分をできるだけ留去した後、150℃に温度制御した。次いで、三酸化硫黄25部を加えて6時間反応させ、反応終了後、過剰なスルホランで数回洗浄した後、水中に注ぎ濾過することで、ブラック顔料粒子“P1”を得た。

得られたブラック顔料粒子“P1”の親水性基（アニオン性基）の導入量は、顔料1g当たり0.12mmolであった。

#### 親水性基（アニオン性基）を表面に有するブラック顔料粒子“P2”の作製

市販の酸性カーボンブラック「MA-100（三菱化学社）」300gを水1000mlに良く混合した後、これに次亜塩素酸ソーダ（有効塩素濃度12%）（カルボキシル化剤）450gを滴下して、80℃で15時間攪拌した。得られたスラリーを東洋濾紙No. 2で濾過しながら、繰り返しイオン交換水で水洗した。水洗完了時の目安としては、濾紙を通過したイオン交換水に硝酸銀0.1規定水溶液を加えた場合に白濁がなくなるまで行った。この顔料スラリーを水2500mlに再分散し、電導度0.2マイクロシーメンス以下になるまで逆浸透膜で脱塩を行い、さらに顔料濃度15重量%程度になるよう濃縮した。

得られた表面処理顔料分散液を酸処理（塩酸水で酸性化）、濃縮、乾燥及び微粉砕して、粉末とした。この表面処理カーボンブラックの粉末について、前記方法で表面活性水素含有量を測定した。結果は、2.8mmol/gであった。

#### 親水性基（アニオン性基）を表面に有するシアン顔料粒子“P3”の作製

フタロシアニン顔料（C. I. ピグメントブルー15：3）20部をキノリン500部と混合し、アイガーモーターミルM250型（アイガー・ジャパン社製）でビーズ充填率70%及び回転数5000rpmの条件下で2時間分散し、分

散した顔料ペーストと溶剤の混合液をエバポレーターに移し、30 mmHg以下に減圧しながら120℃に加熱し、系内に含まれる水分をできるだけ留去した後、160℃に温度制御した。次いで、スルホン化ピリジン錯体（スルホン化剤）20部を加えて8時間反応させ、反応終了後に過剰なキノリンで数回洗浄した後に水中に注ぎ、濾過することで、親水性基（アニオン性基）を表面に有するシアン顔料粒子“P3”を得た。

得られたシアン顔料粒子“P3”の親水性基（アニオン性基）の導入量は、0.04 mmol/gであった。

#### 親水性基（アニオン性基）を表面に有するイエロー顔料粒子“P4”の作製

前記「親水性基を表面に有するシアン顔料粒子“P3”の作製」において、「フタロシアニン顔料（C. I. ピグメントブルー15：3）20部」を「インドリン顔料（C. I. ピグメントイエロー110）20部」に代えた以外は、同様な処理方法により、親水性基（アニオン性基）を表面に有するイエロー顔料粒子“P4”を得た。

得られたイエロー顔料粒子“P4”の親水性基（アニオン性基）の導入量は、0.045 mmol/gであった。

#### 親水性基（アニオン性基）を表面に有するマゼンタ顔料粒子“P5”の作製

前記「親水性基を表面に有するシアン顔料粒子“P3”の作製」において、「フタロシアニン顔料（C. I. ピグメントブルー15：3）20部」を「インドリン顔料（C. I. ピグメントレッド122）20部」に代えた以外は、同様な処理方法により、親水性基（アニオン性基）を表面に有するマゼンタ顔料粒子“P5”を得た。

得られたマゼンタ顔料粒子“P5”の親水性基（アニオン性基）の導入量は、顔料0.06 mmol/gであった。

#### インクジェット記録用インクの製造

### 実施例 1 ～ 8

表 2 に示す組成に基づいて、実施例 1 ～ 8 のインクジェット記録用インクを調製した。

表2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
MCP1	8	8	8					
MCP2				6				
MCP3					8			
MCP4						8		
MCP5							8	
MCP6								8
マイクロカブセル化原料								
高沸剤	15	13	12	13	13	13	13	13
炭素剤		5	3			5		
固体潤滑剤			2	2	5			2
			2	2	3	3		2
		6	7	7	6	5	6	7
			5					
油性潤滑剤	1					0.5		
界面活性剤								
pH調整剤			1			1		
防腐剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
水	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量

添加量は何れも重量%で示す。  
マイクロカブセル化原料は、固形分濃度で示す。

### 比較例 1 ～ 2 7

表 3 ～ 6 に示す組成に基づいて、比較例 1 ～ 2 7 のインクジェット記録用インクを調製した。

表3 比較例のインクジェット記録用インクのインク組成  
 添加量は何れも重量%で示す。

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
マイクロカプセル 化原料	4	2	2		6	4	8	
溶剤	15	15	12	2	15	10	10	6
浸透剤	6	6		12	7.5	5	5	15
界面活性剤	1	0.5	6	6	7.5	7.5	6	6
pH調整剤			1	0.5	1	1	1	1
防曇剤	2	3	3	3	0.5	0.5	3	0.1
水	0.05	0.05			3	3	0.05	
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量



表 4 比較例のインクジェット記録用インクのインク組成

	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13
P1	6				
P2		4			
P3			6		
P4				10	
P5					8
グリセリン	15	10	10	12	15
ジエチレングリコール		2	2		
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	6	3		7.5	
1, 2-ヘキサジオール		3	6		7.5
サーフィノール465	1	1	1	1	1
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル			0.5	0.5	
水酸化カリウム	0.5	0.5			
プロパノールアミン			1	1	1
プロキセルXL	0.05	0.05			0.05
4, 4'-ジメチルオキサゾリジン			1	1	
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量

添加量は何れも重量%で示す。  
マイクロカプセル化顔料は固形分濃度で示す。

表 5 比較例のインクジェット記録用インクのインク組成

	比較例 14	比較例 15	比較例 16	比較例 17	比較例 18
カーボンブラック	8	6			
顔料			6		
C.I. ピグメントレッド 122					
C.I. ピグメントブルー 15:3				6	
C.I. ピグメントイエロー 185					6
スチレン-アクリル酸共重合体のアンモニウム塩 (分子量 70000、ポリマー成分 38%)	1	1	1	1	1
グリセリン	15	10	10	15	10
ジエチレングリコール	10	8	8	10	8
1,2-ヘキサジオール					5
2-ピロリドン		2	2		2
オルフィンE1010		1	1		
水酸化カリウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
プロキセルXL-2	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量

添加量は何れも重量%で示す。

マイケロガゼル化顔料は固形分濃度で示す。

表 6 比較例のインクジェット記録用インクのインク組成

	比較例 19	比較例 20	比較例 21	比較例 22	比較例 23	比較例 24	比較例 25	比較例 26	比較例 27
MCP7	4				8				
MCP8		3				8			
MCP9			3				8		
MCP10				3				8	
MCP11									8
グリセリン	15	15	15	15	15	10	10	15	13
ジエチレングリコール						5	5		
トリメチロールプロパン						6	6	6	3
ジエチレングリコールモノブチルエーテル					8				
トリエチレングリコールモノブチルエーテル									3
1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン			2	2					
2-ピロリドン	2	2							
オルフィンE1010									1
サーフィノール 465	1	1	1	1	1	1	1	1	
水酸化カリウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ブロキセル XL-2	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量

実施例 1～8, 比較例 1～27 のインクジェット記録用インク、並びに、これらのインクを用いて印刷した記録物の評価を、下記に示す方法により行った。

#### 評価 1-1 : 分散性 1

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクを 20℃でレオメータ Paar

Physica社製のPHYSICA MCR300でコーン半径37.50mm、コーン角1度、測定ギャップ0.05mmのコーンプレート (Paar Physica社製CP75-1) を用いて、角速度を0.5rad/sec～5rad/secまで印加したときの各角速度における貯蔵剛性率 (Pa) を測定した。そして、0.6rad/secの時の貯蔵弾性率を $G'_{\omega=0.6}$ 、0.8rad/secの時の貯蔵弾性率を $G'_{\omega=0.8}$ とした。以下の基準でインクの分散性を評価した。

A:  $(\log G'_{\omega=0.8} - \log G'_{\omega=0.6}) / (\log 0.8 - \log 0.6)$  の値が 1.8～2.0 である。

B:  $(\log G'_{\omega=0.8} - \log G'_{\omega=0.6}) / (\log 0.8 - \log 0.6)$  の値が 1.6～1.8 である。

C:  $(\log G'_{\omega=0.8} - \log G'_{\omega=0.6}) / (\log 0.8 - \log 0.6)$  の値が 1.2～1.6 である。

D:  $(\log G'_{\omega=0.8} - \log G'_{\omega=0.6}) / (\log 0.8 - \log 0.6)$  の値が 1.2 より小さい。

#### 評価 1-2 : 分散性 2

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクを 20℃でローリングボール式粘度計 AMVn で内径 0.9mm のキャピラリーと直径 0.794mm, 密度 7.850 g/cm<sup>3</sup> の鋼球を用いて、傾斜角度が 70°、60°、50°、40°、30° のときの粘度を測定し、横軸を  $\sin \theta$  とし、縦軸を粘度としてプロットして得た  $\sin \theta$  - 粘度曲線における勾配を求めた。以下の基準で

インクの分散性を評価した。

A :  $\sin \theta$  - 粘度曲線における勾配が  $0 \sim -0.05$  であり、ニュートン性を示し、特に良好な分散性を示す。

B :  $\sin \theta$  - 粘度曲線における勾配が  $-0.05 \sim -0.1$  であり、ニュートン性に近く、A に次いで良好な分散性を示す。

C :  $\sin \theta$  - 粘度曲線における勾配が  $-0.1 \sim -0.15$  であり、非ニュートン性を示すが、分散性はやや良い。

D :  $\sin \theta$  - 粘度曲線における勾配が  $-0.15$  より小さく、非ニュートン性を示し、沈降が起こり易く、分散性が良くない。

#### 評価2：分散安定性

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクをガラス製のサンプル瓶に入れ密栓後、それぞれ  $60^{\circ}\text{C}$  で2週間放置して、放置前後でのインクの粘度について調べた。測定は、レオメータ Paar Physica社製のPHYSICA MCR300でコーン半径37.50mm、コーン角1#、測定ギャップ0.05mmのコーンプレート (Paar Physica社製CP75-1)を用いて、 $20^{\circ}\text{C}$  で、剪断速度が  $150/\text{s}$  における粘度を測定した。得られた結果を以下の基準で評価した。

A : 変化量が  $\pm 0.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  未満のもの。

B : 変化量が  $\pm 0.1$  以上  $0.3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  未満のもの。

C : 変化量が  $\pm 0.3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上のもの。

#### 評価3：沈降性

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクについて、インク中の着色剤の沈降性をサンプルの高さ方向の後方散乱光と透過光の強度分布から沈降性を評価することのできるFORMUL ACTION社製のTURBISCAN 2000を用いて、 $20^{\circ}\text{C}$  で測定した。FORMUL ACTION社製TURBISCAN 2000の測定原理を以下に示す。この装置は、該装置の所定の位置にインクを入れたガラス管をセットして測定を開始すると、このガラス管の周り（径方向）を取り巻くように設置

されたステージがガラス管に沿って上下方向に移動する仕組みとなっており、該ステージ上に設置された光源と散乱光および透過光の検出器が、ステージの上下動に合わせて、このガラス管の縦方向に対し散乱光・透過光の強度分布を  $40\mu\text{m}$  のピッチで測定するもので、この動作を任意の時間間隔で繰り返すことによって粒子の移動や粒子径の変化があった場合に光の強度として経時的に観測することができる測定装置である。

評価は以下の基準で行った。

A：2週間経過後にも沈降現象が見られなかった。

B：2週間経過後に沈降現象が見られた。

#### 評価4：印刷濃度

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクをインクカートリッジに充填し、これをインクジェットプリンタPM-720C（セイコーエプソン株式会社製）に装填して、普通紙のXerox P紙（ゼロックス社製）に、ベタ印刷を行い、このベタ印刷部分の濃度を分光光度計（グレッタグマクベス社製、GRET AG SPM-50）で測定し、得られた結果を下記に示す基準により評価した。

A：カラーインクのOD値：1.2以上

B：カラーインクのOD値：1.15以上1.2未満

C：カラーインクのOD値：1.15未満

#### 評価5：印字品質

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクをインクカートリッジに充填し、これをインクジェットプリンタPM-720C（セイコーエプソン株式会社製）に装填して、以下の普通紙各紙（再生紙を一部含む。）にアルファベットの太文字と小文字の各24文字を印刷し、目視での観察を行い、以下の基準で評価した。

AA：全紙に滲みの発生が無い。

A : 2 ～ 3 紙に僅かに滲みの発生が観察されるのみである。

B : 全紙で僅かに滲みの発生が観察される。

C : 全紙で滲みの発生が多い。

評価に用いた印刷用紙は、Conqueror紙、Favorit紙、Modo紙、Rapid Copy紙、EPSON EPP紙、Xerox P紙、Xerox 4024紙、Xerox 10紙、Neenha Bond紙、Ricopy 6200紙、やまゆり(再生紙)、Xerox R(再生紙) の12紙である。

#### 評価6 : 発色性

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクをインクカートリッジに充填し、これをインクジェットプリンタPM-720C(セイコーエプソン株式会社製)に装填して、MC写真用紙半光沢(セイコーエプソン株式会社製)とXerox P紙(ゼロックス社製)のそれぞれにベタ印刷を行ない、ベタ印刷部分のC\*値を測定し、MC写真用紙半光沢(セイコーエプソン株式会社製)上のC\*値に対するXerox P紙(ゼロックス社製)上のC\*値の比を求め、普通紙上の発色性を以下の基準で評価した。

A : 0.9以上

B : 0.8以上0.9未満

C : 0.8未満

#### 評価7 : 耐擦性

実施例及び比較例のインクジェット記録用インクをインクカートリッジに充填し、これをインクジェットプリンタPM-720C(セイコーエプソン株式会社製)に装填して、セイコーエプソン製 スーパーファイン専用光沢フィルムに10mm×10mmの領域に100% dutyでベタ印刷し、25℃の温度で1時間放置した後に、上記の印刷領域をゼブラ社製イエロー水性蛍光ペン ZEBRA PEN2(商標)を用いて、500g荷重で速度10mm/秒で擦り、汚れの発生の有無を観察した。その結果を以下の基準で評価した。

A : 2回擦っても全く汚れが生じない。

B：1回の擦りでは汚れが生じないが、2回目の擦りで汚れが発生する。

C：1回の擦りで汚れが発生する。

#### 評価8：耐水性

評価4の印刷濃度試験で得られた印刷物の印字部分に1mLのイオン交換水を滴下し、20分後の状態を目視で観察し、以下の基準で評価した。

A：全紙に変化が無い。

B：印字部分から僅かに色材が流れ出しているが、文字の認識は可能である。

C：印字部分から色材が流れ出して印字した文字の輪郭が不鮮明のため文字の認識が困難である。

#### 評価9：吐出安定性

実施例及び比較例の各インクについて、これをインクジェットプリンタPM-720C（セイコーエプソン株式会社製）に装填して、セイコーエプソン（株）製スーパーファイン専用紙に、1mmの罫線を印刷して、ドット抜けやインク着弾位置ずれ等の印字の状態を目視で観察し、以下の基準で評価した。

A：印字枚数が10000枚以上印字してもドット抜けやインク着弾位置ずれがない。

B：印字枚数が1000枚以上10000枚未満でドット抜けやインク着弾ずれが発生する。

C：印字枚数が100枚以上1000枚未満でドット抜けやインク着弾ずれが発生する。

D：印字枚数が100枚未満でドット抜けやインク着弾ずれが発生する。

#### 評価10：目詰まり信頼性

前記評価5での行った印刷の後、プリンタの電源をオフにして放置し、1週間後に同様な印字試験を行った。その時の“インクの吐出状況”を目視で観察した。そして、以下に示す基準で評価した。

A：印字信号をプリンタに送信すると同時に、クリーニング動作なしで正常



な印字を開始する。

B：クリーニング動作3回以内で、正常な印字を行う。

C：クリーニング動作6回以内で、正常な印字を行う。

D：クリーニング動作を7回以上繰り返しても、正常な印字が行えない。

#### 評価11：白点

実施例及び比較例のインクをインクカートリッジに充填し、これをインクジェットプリンタPM-720C（セイコーエプソン株式会社製）に装填して、評価5で使用した普通紙各紙にベタ印刷を行い、このベタ印刷部分を目視で観察し、以下に示す基準により評価した。

A：ベタ印刷部分にインクが乗らないで紙の生地の色が出ている微小部分（本明細書では白点と称する。）が全く見られない。

B：ベタ印刷部分にインクが乗らないで紙の生地の色が出ている微小部分がわずかに見られる。

C：ベタ印刷部分にインクが乗らないで紙の生地の色が出ている微小部分が見られる。

D：ベタ印刷部分にインクが乗らないで紙の生地の色が出ている微小部分が多数見られる。

#### 評価12：光沢性

実施例及び比較例のインクをそれぞれインクカートリッジに充填し、これをインクジェットプリンタPM-720C（商品名、セイコーエプソン株式会社製）に装填し、PM写真用紙（商品名、セイコーエプソン株式会社製）に100% dutyでベタ画像を印刷した。測定装置として村上色材研究所製「GP-200」を使用し、測定条件としては12V、50W、入射光束絞り直径1mm、反射光束絞り直径1.5mm、ND10フィルター使用、入射光45度、煽り角度0度、及び標準鏡面板42.5として、光沢度の最高値を測定した。得られた結果を以下の標準基準を用いて各インク組成物を用いて作成された

画像の光沢を評価した。

A：光沢が高い。

B：光沢がある。

C：光沢が劣る。

表 7

	評価 1-1	評価 1-2	評価 2	評価 3	評価 4	評価 5	評価 6	評価 7	評価 8	評価 9	評価 10	評価 11	評価 12
	分散性 1	分散性 2	分散 安定性	沈降性	印刷 濃度	印字 品質	発色性	耐擦性	耐水性	吐出 安定性	目詰まり 信頼性	白点	光沢性
実施例 1	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	B
実施例 2	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	B
実施例 3	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	B
実施例 4	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例 5	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例 6	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例 7	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	B
実施例 8	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例 9	A	A	A	A	AA	AA	A	B	A	A	A	A	A
実施例 10	A	A	A	A	AA	AA	A	A	A	A	A	A	A

表8

	評価1-1 分散性1	評価1-2 分散性2	評価2 分散 安定性	評価3 沈降性	評価4 印刷 濃度	評価5 印字 品質	評価6 発色性	評価7 耐擦性	評価8 耐水性	評価9 吐出 安定性	評価10 目詰まり 信頼性	評価11 白点
比較例1	B	B	B	A	C	C	-	B	A	B	C	C
比較例2	A	A	A	A	C	C	B	B	A	A	B	C
比較例3	A	A	A	A	C	C	B	B	A	A	B	C
比較例4	A	A	A	A	C	C	B	B	A	A	B	C
比較例5	C	C	C	B	B	C	-	A	A	C	C	C
比較例6	B	B	B	A	B	C	B	A	A	B	C	C
比較例7	C	C	C	B	B	C	B	A	A	C	C	C
比較例8	B	B	B	A	B	C	B	A	A	B	C	C
比較例9	A	A	A	A	A	A	-	C	A	A	A	A
比較例10	A	A	A	A	A	A	-	C	A	A	A	A
比較例11	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A	A
比較例12	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A	A
比較例13	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A	A

表 9

	評價 1-1	評價 1-2	評價 2	評價 3	評價 4	評價 5	評價 6	評價 7	評價 8	評價 9	評價 10	評價 11	評價 12
	分散性 1	分散性 2	分散安定性	沈降性	印刷濃度	印字品質	発色性	耐擦性	耐水性	吐出安定性	目詰まり信頼性	白点	光沢性
比較例14	D	D	D	B	C	C	-	C	B	D	D	D	C
比較例15	D	D	D	B	C	D	-	C	B	D	D	D	C
比較例16	D	D	D	B	C	D	C	C	B	D	D	D	C
比較例17	D	D	D	B	C	C	C	C	B	D	D	D	C
比較例18	D	D	D	B	C	D	C	C	B	D	D	D	C
比較例19	B	B	B	A	C	D	-	B	B	B	C	C	B
比較例20	A	A	A	A	C	D	C	C	B	B	C	C	B
比較例21	A	A	A	A	C	D	C	B	B	B	C	C	B
比較例22	A	A	A	A	C	D	C	C	B	B	C	C	B
比較例23	C	C	C	B	B	D	-	B	B	D	D	C	C
比較例24	C	C	C	B	B	D	B	C	B	D	D	C	C
比較例25	C	C	C	B	B	D	B	B	B	D	D	C	C
比較例26	C	C	C	B	B	D	B	C	B	D	D	C	C
比較例27	A	A	A	B	-	-	-	-	-	-	-	-	C

表 7～表 9 に示すように、実施例のインクジェット記録用インクは、全ての評価項目において優れたものとなった。

また、固体湿潤剤を含有する実施例 1～8，比較例 24～26 のインクジェット記録用インクは、特に、目詰まり信頼性において良好な結果を示した。

比較例 14～18 の顔料を分散剤で分散したインクジェット記録用顔料インクは、分散性、分散安定性、印刷濃度、印字品質、発色性、耐擦性、吐出安定性が不十分である。従来型のマイクロカプセル化顔料を着色剤として使用した場合で、マイクロカプセル化顔料の濃度を実施例のインクよりも低く設定した比較例 1～4，19～22 のインクジェット記録用インクは、分散安定性および吐出安定性には優れたものの、得られた記録物に対する評価である印刷濃度、印字品質、耐擦性、発色性については、十分な結果が得られなかった。

一方、前記従来型のマイクロカプセル化顔料を着色剤として含有するとともに、マイクロカプセル化顔料の濃度が実施例のインクと同等に設定された比較例 5～8，23～26 のインクジェット記録用インクは、分散性、分散安定性、吐出安定性が特に劣ったものとなった。また、表面処理顔料を着色剤として含有する比較例 9～13 のインクジェット記録用インクは、分散安定性および吐出安定性には優れたものの、耐擦性が劣ったものとなった。

なお、比較例 27 はマイクロカプセル化顔料（MCP11）の粒子径が  $7\mu\text{m}$  であるため、インクジェットプリンタで印刷させることができなかった。

#### 実施例 9～10

表 10 に示す組成に基づいて、実施例 9 及び 10 のインクジェット記録用インクを調製した。

表 10

		実施例 9	実施例 10
マイクロカプセル	MCP20	6	
化顔料	MCP21		6
湿潤剤	グリセリン	12	13
浸透剤	ジエチレングリコールモノブチルエーテル		3
	トリエチレングリコールモノブチルエーテル	3	
	1, 2-ヘキサンジオール	3	2
固体湿潤剤	トリメチロールプロパン	3	2
	1, 2, 8-ヘキサントリオール		1
極性溶媒	2-ピロリドン		1
界面活性剤	オルフィンE1010	1	1
pH調整剤	水酸化カリウム	0.1	0.1
防腐剤	プロキセルXL-2	0.05	0.05
水	イオン交換水	残量	残量

添加量は何れも重量%で示す。

マイクロカプセル化顔料は固形分濃度で示す。

この実施例 9 及び 10 のインクジェット記録用インクについて、上記評価 1 ～ 11 を行ったところ、実施例 1 ～ 8 と同様に優れたインクジェット記録用インクが得られた。この結果を表 7 に示す。

また、実施例 9 及び 10、並びに上記で作製した比較例の一部について、以下の方法で粘度を測定した。この結果を表 11 に示す。

粘度の測定：

上記の様にして作製した実施例 9 及び 10、さらに上記で作製した比較例の一部の粘度を測定した。この結果を下記表に示す。

粘度の測定は、実施例及び比較例のインクジェット記録用インクを 20℃でレオメータ Paar Physica 社製の Physica MCR 300 でコーン半径 37.50 mm、コーン角 1 度、測定ギャップ 0.05 mm のコー

ンプレート（P a a r P h y s i c a 社製 C P 7 5 - 1）を用いて、20℃、せん断速度  $20 \text{ s e c}^{-1}$  における粘度（ $\text{m P a} \cdot \text{s}$ ）を測定することにより行った。

表 11

	実施例 9	実施例 10	比較例 8	比較例 15	比較例 16	比較例 17	比較例 18
粘度 ( $\text{m P a} \cdot \text{s}$ )	2.50	2.80	5.00	7.50	6.80	7.20	6.50

以上の結果より、マイクロカプセル化顔料を含む水性分散液を精製処理することにより、インクジェット記録用インクの粘度を顕著に低下できることがわかる。

While the present invention has been described in detail and with reference to specific embodiments thereof, it will be apparent to one skilled in the art that various changes and modifications can be made therein without departing from the spirit and scope thereof.

This application is based on Japanese patent application Nos. 2003-044642 (filed February 21, 2003), 2003-307852 (filed August 29, 2003) and 2004-43396 (filed February 19, 2004), the contents thereof being herein incorporated by reference.



## WHAT IS CLAIMED IS:

1. ウェット顔料に、親水性基と疎水性基と重合性基とを有する重合性界面活性剤、重合開始剤及び水性媒体を加え、乳化重合を行うことにより、顔料粒子をポリマーで被覆させるマイクロカプセル化顔料の製造方法。

2. ウェット顔料に、親水性基と疎水性基と重合性基とを有する重合性界面活性剤、前記重合性界面活性剤に対して共重合可能なモノマー、重合開始剤及び水性媒体を加え、乳化重合を行うことにより、顔料粒子をコポリマーで被覆させるマイクロカプセル化顔料の製造方法。

3. 前記モノマーが、親水性モノマー及び／又は疎水性モノマーである、請求項2に記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

4. 前記疎水性モノマーが、その構造中に疎水性基と重合性基とを少なくとも有するもので、疎水性基が脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基の群から選択されたものである請求項3に記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

5. 前記親水性モノマーが、その構造中に親水性基と重合性基とを少なくとも有するもので、親水性基がスルホン酸基、スルフィン酸基、カルボキシ基、カルボニル基およびこれらの塩、水酸基、オキシエチレン基、アミド基並びにアミノ基の群から選択されたものである請求項3に記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

6. 前記モノマーの重合性基が、ラジカル重合が可能な不飽和炭化水

素基であって、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基及びビニレン基からなる群から選択されたものである請求項 2 ～ 5 のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

7. 前記顔料粒子を構成する顔料が、カーボンブラックまたは有機顔料である請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

8. 前記重合性界面活性剤の重合性基が、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、及びビニレン基からなる群から選択された基である、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

9. 前記重合性界面活性剤の親水性基が、スルホン酸基、スルフィン酸基、カルボキシル基、カルボニル基、及びこれらの塩からなる群から選択されたアニオン性基、及び／又は、水酸基及びオキシエチレン基からなる群から選択されたノニオン性基である、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

10. 前記重合性界面活性剤の疎水性基が、アルキル基、アリール基及びこれらが組み合わされた基からなる群から選択された基である、請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法。

11. 請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載のマイクロカプセル化顔料の製造方法を使用して得られるマイクロカプセル化顔料。

12. 前記マイクロカプセル化顔料のアスペクト比が 1.0 ～ 1.3 か

つZ i n g g 指数が1. 0～1. 3である請求項1 1に記載のマイクロカプセル化顔料。

1 3. 請求項1 1または1 2に記載のマイクロカプセル化顔料を含む水性分散液。

1 4. 請求項1 3に記載の水性分散液を含むインクジェット記録用インク。

1 5. 顔料粒子をポリマーで被覆させたマイクロカプセル化顔料の水性分散液を含むインクジェット記録用インクであって、

前記マイクロカプセル化顔料は、ウェット顔料に、親水性基と疎水性基と重合性基とを有する重合性界面活性剤、重合開始剤及び水性媒体を加え、乳化重合を行うことにより形成され、

前記水性分散液は精製処理されたものであり、前記精製処理後の未反応の重合性界面活性剤の濃度が、前記水性分散液中の水性成分に対して、5 0 0 0 0 p p m以下であるインクジェット記録用インク。

1 6. 顔料粒子をポリマーで被覆させたマイクロカプセル化顔料の水性分散液を含むインクジェット記録用インクであって、

前記マイクロカプセル化顔料は、ウェット顔料に、親水性基と疎水性基と重合性基とを有する重合性界面活性剤、前記重合性界面活性剤に対して共重合可能なモノマー、重合開始剤及び水性媒体を加え、乳化重合を行うことにより形成され、

前記水性分散液は精製処理されたものであり、前記精製処理後の未反応の重合性界面活性剤及びモノマーの濃度の合計が、前記水性分散液中の水性成分

に対して、50000 ppm以下であるインクジェット記録用インク。

17. 請求項11又は12に記載のマイクロカプセル化顔料と水とを少なくとも含むインクジェット記録用インク。

18. 水溶性有機溶媒をさらに含む請求項14～17の何れかに記載のインクジェット記録用インク。

19. 前記水溶性有機溶媒が、沸点が180℃以上の高沸点水溶性有機溶媒である請求項18に記載のインクジェット記録用インク。

20. 前記水溶性有機溶媒が、グリセリン、多価アルコールのアルキルエーテル及び1, 2-アルキルジオールからなる群から選択された1種以上の化合物を含む請求項18または19に記載のインクジェット記録用インク。

21. 固体湿潤剤をさらに前記インクジェット記録用インクの全重量に対して3重量%～20重量%で含む請求項14～20のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

22. 前記固体湿潤剤が、トリメチロールプロパンおよび/または1, 2, 6-ヘキサントリオールである請求項21に記載のインクジェット記録用インク。

23. 界面活性剤をさらに含む請求項14～22のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

24. 前記界面活性剤が、アセチレングリコール系界面活性剤および／またはアセチレンアルコール系界面活性剤である請求項23のインクジェット記録用インク。

25. 糖類をさらに含む請求項14～24のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

## ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

本発明は、ウェット顔料に、親水性基と疎水性基と重合性基とを有する重合性界面活性剤、重合開始剤及び水性媒体を加え、乳化重合を行うことにより、顔料粒子をポリマーで被覆させるマイクロカプセル化顔料の製造方法に関する。また、この製造方法を使用して得られるマイクロカプセル化顔料、及び前記マイクロカプセル化顔料と水とを少なくとも含有するインクジェット記録用インクも開示する。